N° d'ordre : 252

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Jean-Edouard HERZ

---

PREMIÈRE THÈSE

**Recherches sur la polymérisation en phase mésomorphe**

DEUXIÈME THÈSE

**Propositions données par la faculté**

---

Soutenues le 18 Juin 1963 devant la Commission d'Examen

MM. H. BENOIT *Président*

H. SAUCIER
J. PARROD
V. LUZZATI
} *Examinateurs*

N° d'ordre : 252

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

Jean-Edouard HERZ

---

PREMIÈRE THÈSE

**Recherches sur la polymérisation en phase mésomorphe**

DEUXIÈME THÈSE

**Propositions données par la faculté**

---

Soutenues le 18 Juin 1963 devant la Commission d'Examen

MM. H. BENOIT *Président*
H. SAUCIER, J. PARROD, V. LUZZATI } *Examinateurs*

# UNIVERSITÉ DE STRASBOURG – FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN
Professeur G. MILLOT.

DOYENS HONORAIRES
A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE.

PROFESSEURS HONORAIRES
Ed. BAUER, P. de BEAUCHAMP, R. BONNET, L. BOUNOURE, H. CARTA, G. CERF, Cl. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, L. HACKSPILL, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, H. OLLIVIER, G. RIBAUD, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, Et. WOLFF, J. YVON.

## PROFESSEURS

| | | |
|---|---|---|
| MM. | H. WEISS | Physicochimie des Hydrocarbures (T) |
| | G. HUGEL | Chimie du Pétrôle (T) |
| | H.J. MARESQUELLE | Biologie végétale (T) |
| | A. ROUSSEL | Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions (T) |
| | H. FORESTIER | Chimie générale (T) |
| | J. ROTHE | Physique du Globe (T) |
| | P. LACROUTE | Astronomie (T) |
| | J.H. VIVIEN | Zoologie et Embryologie expérimentale (T) |
| | L. BOISSELET | Chimie analytique du Pétrole (T) |
| | A. MAILLARD | Chimie (T.T.P) |
| | S. GORODETZKY | Physique générale et Physique nucléaire (T) |
| | L. SACKMANN | Mécanique des Fluides (T.T.P) |
| | J. BYE | Chimie minérale et Chimie physique (T) |
| | R. LOMBARD | Chimie organique (T) |
| Mlle | M. PEREY | Chimie nucléaire (T) |
| MM. | Ph. PLUVINAGE | Physique expérimentale (T) |
| | S. GOLDSZTAUB | Minéralogie et Pétrographie (T) |
| | P. JOLY | Biologie générale (T) |
| | H. BENOIT | Physicochimie Macromoléculaire (T) |
| | J.L. KOSZUL | Topologie (T) |
| | P. CUER | Physique générale et Physique corpusculaire (T) |
| | G. MILLOT | Géologie et Paléontologie (T) |
| | R. LECOLAZET | Physique du Globe (T.T.P) |
| | H. SAUCIER | Minéralogie (T.T.P) |
| | R. ROHMER | Chimie minérale (T) |
| Mlle | S. GILLET | Paléontologie (T.T.P) |
| | A. GAGNIEU | Botanique (T.T.P) |
| MM. | R. THOM | Analyse supérieure (T) |
| | S. NIKITINE | Physique générale (T) |
| | F. STUTINSKY | Physiologie générale (T) |
| | B. WURTZ | Chimie biologique (P.S.C) |
| | J. BRENET | Chimie Physique (T.T.P) |
| | G. OURISSON | Chimie (T.T.P) |
| MM. | Fr. STEPHAN | Zoologie (P.S.C) |
| | Cl. LEVI | Biologie générale (T.T.P) |
| | A. COCHE | Physique nucléaire (T.T.P) |
| | R. CERF | Physique (T.T.P) |
| | M. BERGER | Mathématiques (T.T.P) |
| | J. FRENKEL | Mathématiques (T.T.P) |
| | P. TAGLANG | Physique (T) |
| | J.P. LONGCHAMP | Physique (P.S.C) |
| | J. BOSCHER | Mécanique des Fluides (P.S.C) |
| | A. DELUZARCHE | Chimie (T.T.P) |
| | J.B. DONNET | Chimie Physique (T.T.P) |
| | R. ARMBRUSTER | Physique (P.S.C) |
| | A. ROCHE | Physique du Globe (P.S.C) |
| | L. HIRTH | Microbiologie (T) |
| | J. YOCCOZ | Physique théorique (T) |
| | A. SIGOT | Zoologie (P.S.C) |
| | J. COGNE | Géologie (P.S.C) |
| | A. FUCHS | Mécanique rationnelle (T) |
| | A. GALLMANN | Physique (P.S.C) |
| | P. MIALHE | Physiologie animale (T.T.P) |
| | J.P. EBEL | Chimie biologique (T) |
| | J. PARROD | Chimie (P.S.C) |
| | R. WEY | Chimie (P.S.C) |
| Mme | D. MAGNAC | Physique (T.T.P) |
| MM. | M. DAUNE | Physique (T.T.P) |
| | J.P. ADLOFF | Chimie nucléaire (P.S.C) |
| | J. LEVISALLES | Chimie (P.S.C) |
| | D. BERNARD | Méthodes Mathématiques de la physique (T.T.P) |
| | G. LAPRAZ | Botanique (P.S.C) |
| | M. ZISMAN | Mathématiques (P.S.C) |
| | E. DANIEL | Physique (P.S.C) |
| | P. CHEVALLIER | Physique (P.S.C) |

## MAITRES DE CONFERENCES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | J. WUCHER | Physique |
| Mme | BRINI | Chimie |
| MM. | J. GREMILLARD | Mathématiques |
| | G. PERNY | Physique |
| | R. BARO | Physique |
| | H. DANAN | Physique |
| | F. NORGUET | Mathématiques |
| | J. LERAY | Physique |
| MM. | H. DURANTON | Botanique |
| | R. WEISS | Chimie |
| | P. CARTIER | Mathématiques |
| | J.P. SCHWING | Chimie |
| | M. SIESKIND | Physique |
| | G. MONSONEGO | Physique mathématique |
| | P. GABRIEL | Mathématiques |
| | L. CAPELLA | Minéralogie |

## SECRETAIRE

M. G. SAINT-PE Secrétaire

A mes parents,

A la mémoire
de ma mère
et de J. Th. Boelen.

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

A Monsieur Charles Sadron,

A Monsieur Vittorio Luzzati

Ce travail a été effectué à Strasbourg, au Centre de Recherches sur les Macromolécules ; je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à son Directeur, Monsieur le Professeur Charles Sadron, ainsi qu'à Monsieur le Professeur Henri Benoît, Directeur-Adjoint, qui ont bien voulu m'y accueillir et s'interesser à ces recherches.

Que Monsieur Vittorio Luzzati et Monsieur Paul Rempp, Maîtres de Recherches du CNRS qui m'ont guidé de leurs conseils et de leurs suggestions, veuillent trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également Monsieur le Professeur Jacques Parrod qui m'a toujours accueilli avec bienveillance ainsi que tous les membres du service de Chimie qui m'ont prodigué aide et conseils et m'ont fait bénéficier de leurs techniques et de leur expérience.

J'y associe également mes camarades du service des rayons X et plus spécialement Madame Françoise Reiss-Husson qui m'a apporté une aide efficace tout au long de ce travail, ainsi que Mademoiselle Brigitte Schermutzki.

Je réunis enfin, dans une même pensée amicale tous mes camarades, chercheurs et techniciens du C.R.M. qui ont contribué à la réussite de ce travail et que je ne puis citer individuellement.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550001_0026

# INTRODUCTION

Les réactions de polymérisation en masse, en solution et probablement même en émulsion, se déroulent, on le sait, dans un milieu isotrope ; les molécules de monomère viennent se fixer les unes aux autres sans qu'aucune orientation préalable ne leur soit imposée par leur entourage. Mais depuis quelques années on s'est intéressé, dans divers laboratoires, à la polymérisation de monomères engagés dans des édifices ordonnés[1]. On peut espérer obtenir ainsi des polymères doués de propriétés particulières, dans la mesure même où le produit préparé conserve un "souvenir" du milieu ordonné dans lequel s'est déroulé la réaction de polymérisation. Ce "souvenir" peut être dû exclusivement à l'effet d'orientation du milieu sur le monomère. Il peut provenir aussi -et ce sera là précisément l'objet de ce travail- des caractères d'anisotropie du milieu, qui sont conservés, voire stabilisés par le polymère lui-même.

Dans le présent travail nous nous sommes proposé d'étudier la polymérisation en milieu liquide-cristallin. Ce sont les résultats acquis au cours de ces dernières années par Luzzati et ses collaborateurs[2-12] qui ont rendu possible cette étude et qui en ont même suggéré le principe. Ces chercheurs ont, en effet, établi la structure de nombreuses phases que l'on rencontre dans les colloïdes d'association, ils ont étudié leurs domaines d'existence et leurs transitions, et ont mis en évidence la structure chaotique, quasi-liquide, des chaînes paraffiniques dans toutes ces phases mésomorphes. Ces résultats laissent entrevoir la possibilité d'effectuer des polymérisations dans des milieux mésomorphes, soit en polymérisant des monomères engagés dans ces structures, soit en ayant recours à des molécules possédant tout à la fois les propriétés d'un amphiphile, et celles d'un monomère.

Jusqu'ici il n'a pas été effectué, à notre connaissance, de travaux sur la polymérisation en phase mésomorphe. Les recherches sur la polymérisation en milieu ordonné, activement poursuivies dans divers laboratoires, concernent des systèmes très différents des nôtres -à l'exception de celles effectuées au C.R.M. par Skoulios et Finaz sur les copolymères amphiphiles. Ces recherches, que nous allons évoquer brièvement, peuvent se classer en quatre catégories :

1) L'étude de la polymérisation de monomères à l'état cristallin a connu un essor considérable au cours de ces dernières années. Nous citerons parmi les nombreux travaux de cet ordre, ceux de Letort[13], Morawetz[14], Kargin[15], Okamura[16], ainsi que ceux de Chapiro[17].

2) Les polymérisations en insertion affectent des molécules de monomères préalablement insérées dans un réseau cristallin. Citons les tra-

vaux de Brown et White[18], ainsi que ceux de Claesen[19] sur la polymérisation de monomères inclus dans les "canaux" de l'urée ou de la thiourée, polymérisation qui conduit dans certains cas à des polymères entièrement stéréoréguliers. Des composés d'insertion de divers monomères polaires avec la montmorillonite sodique ont été préparés au C.R.M. par Blumstein[20]. La polymérisation se déroule à l'intérieur des feuillets cristallins et conduit à des polymères très ramifiés "en nappe".

3) Les polymérisations en couches adsorbées ont été peu étudiées jusqu'ici. Il a été montré toutefois que l'on peut provoquer la polymérisation de monomères polaires adsorbés en couche monomoléculaire à la surface de l'eau[21].

4) Les polymérisations en phases mésomorphes réalisées par Skoulios et Finaz[22] leur ont permis de rigidifier les organisations que présentent spontanément les copolymères séquencés amphiphiles en présence d'un solvant préférentiel d'une séquence. Nous reviendrons sur ces travaux qui, par certains côtés, s'apparentent aux nôtres.

En nous adressant aux systèmes mésomorphes que l'on rencontre dans les colloïdes d'association, nous ne pouvions espérer obtenir des polymères dotés d'une grande régularité structurale. Nous avons cherché à figer par polymérisation des organisations particulières de régions paraffiniques et de domaines polaires, et à étudier la stabilité des phases mésomorphes ainsi rigidifiées par rapport à celle des milieux initiaux non polymérisés. Nous avons également essayé de saisir les propriétés particulières que ces organisations peuvent conférer aux polymères obtenus. Tel a été le but du présent travail.

Avant de décrire brièvement la structure des principales phases liquides-cristallines dont il sera question dans le présent mémoire, nous allons donner quelques précisions de terminologie.

Friedel[23, 24] a désigné du nom de stases, les différents types structuraux de la matière : stase cristalline, stase amorphe, stase mésomorphe. Les stases mésomorphes sont des états intermédiaires entre l'état cristallin et l'état amorphe : ils ne présentent ni la triple périodicité régie par la loi des caractéristiques entières d'Haüy (propriétés vectorielles discontinues), ni la configuration entièrement chaotique caractéristique d'un état amorphe. Friedel a reconnu deux types fondamentaux de stases mésomorphes : la stase smectique et la stase nématique. La première est caractérisée par une distribution de matière en couches parallèles d'égale épaisseur. Un tel milieu présente donc une périodicité dans une direction de l'espace et est amorphe dans les deux autres. La stase nématique est caractérisée par une seule exigence structurale : le parallélisme des éléments constitutifs.

En fait, on rencontre dans les colloïdes d'association de nombreuses phases liquides-cristallines, chacune caractérisée par une structure périodique dans une ou deux directions de l'espace qui échappent à la classification de Friedel. Il nous a donc semblé commode de nous référer à la classification adoptée par Luzzati et ses collaborateurs pour la description des principales structures mésomorphes que l'on peut rencontrer dans les colloïdes d'association.

La périodicité des éléments de structure dans une stase mésomorphe donne lieu, sur les clichés de diffraction des rayons X, à une série de raies fines. Si aucune périodicité ne se manifeste, les clichés ne présentent pas de raie de diffraction. Toutes les phases liquides-cristallines dont il sera

question dans le présent travail sont caractérisées par des équidistances dans une ou dans deux directions de l'espace. Aussi la diffraction des rayons X par ces structures sera-t-elle l'outil de base qui permettra de déterminer les domaines d'existence, le gonflement, la stabilité avant, pendant et après la réaction de polymérisation.

Nous rencontrerons des cas où les raies de diffraction deviennent moins fines, voire floues. Ceci indique que la périodicité n'est pas réalisée de façon rigoureuse au sein de l'échantillon, par exemple lorsque les "cristallites" sont de taille très réduite. Sans chercher à préciser l'origine du phénomène, nous considérerons comme "défectueux" un milieu liquide-cristallin qui ne donne pas naissance à un système de raies de diffraction fines.

Quand les clichés de diffraction ne présentent que des halos diffus, à l'exclusion de tout système de raies, on peut considérer que toute périodicité a disparu. Si le milieu est encore biréfringent, il peut cependant être nématique au sens de Friedel, la condition de parallélisme des éléments structuraux étant seule satisfaite.

## STRUCTURES DES PRINCIPALES PHASES LIQUIDES-CRISTALLINES

Tous les amphiphiles, qu'ils soient ioniques (savons) ou non-ioniques, ont en commun un certain nombre de propriétés caractéristiques, conséquences de la coexistence, dans une même molécule, d'éléments différents. Une molécule d'amphiphile comprend en effet, deux régions qui diffèrent par leur nature chimique et leur solubilité :

- la partie hydrocarbonée hydrophobe, compatible avec les solvants non polaires ou peu polaires.

- la partie hydrophile constiuée par un groupement ionisé $-COO^- M^+$, $-OSO_3^- M^+$, $SO_3^- M^+$, $-N^+(CH_3)_3 X^-$, ou par une courte chaîne moléculaire hydrosoluble : chaîne de POE dans l'arkopal 13.

Ces deux parties doivent se comporter de façon indépendante, pour que puissent apparaître les propriétés spécifiques, qui sont communes à tous les amphiphiles. Mentionnons parmi celles-ci les associations micellaires dans l'eau à partir d'une concentration seuil ; le pouvoir de solubilisation en milieu aqueux de produits organiques hydrophobes ; la formation spontanée de phases liquides-cristallines en mélange binaire avec l'eau, avec un hydrocarbure, ou même à l'état pur, au-dessus de la température de "fusion" de la chaîne hydrocarbonée.

Nous avons inclus, dans le cadre de ce travail, aussi bien les phases mésomorphes aqueuses que celles présentées par les savons à l'état pur. Nous allons donc les décrire brièvement et examiner leurs domaines d'existence respectifs.

## SYSTEMES AMPHIPHILE-EAU

Considérons le diagramme des phases du système palmitate de potassium-eau, tel qu'il a été établi par Mc.Bain et Lee[25] (fig. 1). (La plupart des savons de sodium et de potassium présentent des diagrammes de phases similaires). Nous y distinguons trois domaines principaux : le domaine du coagel, le domaine des phases liquides-cristallines, et celui de la solution

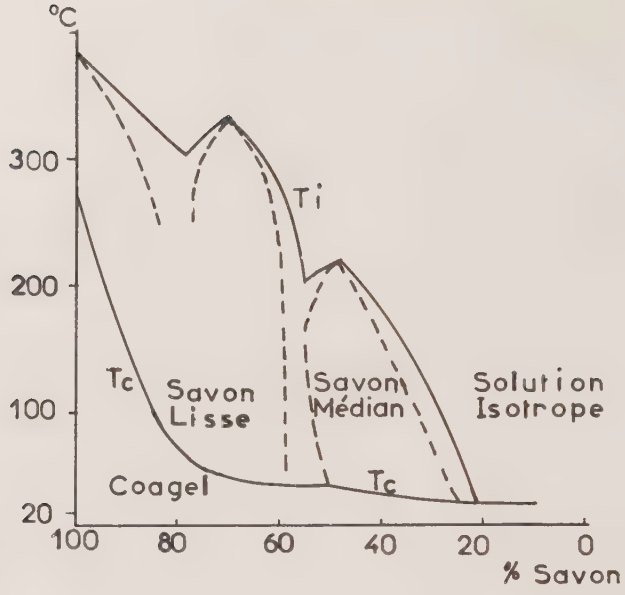



Fig. 1 - Diagramme de phases du système binaire palmitate de potassium-e

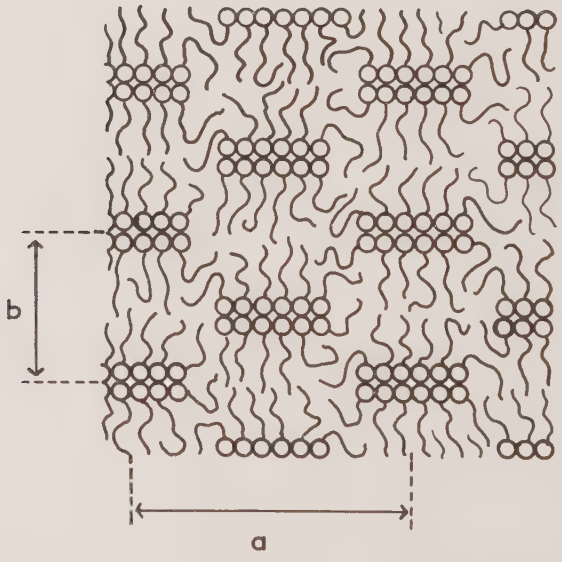



Fig. 2 - Modèle schématique de la structure à rubans. a et b sont les paramètres structuraux.

isotrope. Pour chaque composition du mélange savon-eau, on peut définir une température $T_c$. Aux températures inférieures à $T_c$ le mélange se trouve dans le domaine du coagel. Le coagel est constitué de savon cristallin et d'eau. Quand on chauffe le mélange, il apparaît à la température $T_c$ une phase liquide-cristalline. Les chaînes hydrocarbonées du savon adoptent alors une configuration chaotique, voisine de celle de l'état liquide. La courbe $T_c$ constitue en quelque sorte une courbe de "fusion" des chaînes. Le domaine d'existence de la phase liquide-cristalline s'étend jusqu'à la température $T_i$, température à laquelle toute structure mésomorphe disparaît : le milieu devient isotrope. Dans le domaine des solutions isotropes, les molécules de savon se trouvent associées en agrégats appelés micelles.

Les organisations du coagel, ainsi que le domaine des solutions isotropes, se trouvent en dehors du cadre de cette étude et nous ne nous intéresserons ici qu'au domaine des phases liquides-cristallines compris entre les courbes $T_c$ et $T_i$.

La configuration désordonnée des chaînes hydrocarbonées se manifeste sur le diagramme de diffraction des rayons X, d'une part par une bande floue aux environs de $s = 1/4,5\ \text{Å}^{-1}$ $\left(s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}\right)$ ; d'autre part un déplacement des raies de diffraction traduit la contraction de la molécule de savon lorsqu'on élève la température ; cet effet est comparable à la contraction d'une chaîne paraffinique statistique partiellement étirée (caoutchouc).

C'est le caractère chaotique des chaînes hydrocarbonées qui permet la solubilisation de certains composés organiques, en particulier celle des différents monomères utilisés dans ce travail.

Les principales phases mésomorphes qui se forment dans les mélanges binaires amphiphile-eau sont les suivantes (voir réf. 2-12) :

## LA PHASE "LISSE" (fig. 3)

Dans la structure "lisse", les molécules de savon sont disposées dans les feuillets plans. Ces feuillets sont parallèles, équidistants, et séparés par des couches d'eau ; on ne connaît pas leur étendue mais celle-ci est toujours très grande par rapport à leur épaisseur. Les chaînes hydrocarbonées "liquides" remplissent l'intérieur des feuillets alors que les groupes hydrophiles se localisent à la surface de contact avec l'eau. Si, à une température donnée, la concentration en savon croît, l'épaisseur des feuillets augmente tandis que celle de la couche d'eau décroît ; la surface dont dispose en moyenne un groupe polaire (cf. page 18) à l'interface savon-eau, diminue correlativement.

## LA PHASE "MEDIANE" (fig. 4a)

Les molécules amphiphiles se placent ici de façon à former des cylindres équidistants disposés suivant un réseau hexagonal bidimensionnel, et séparés par de l'eau. La longueur de ces cylindres est très grande vis-à-vis de leur diamètre. L'intérieur de ces éléments de structure est occupé par les chaînes hydrocarbonées, à l'état désordonné. Leur surface, en contact avec l'eau, est tapissée de groupes polaires comme dans le cas des feuillets. Lorsque, à une température donnée, la concentration en amphiphile augmente, la distance entre cylindres diminue, alors que leur diamètre reste inchangé. La surface moyenne occupée par un groupe polaire à l'interface cylindre-eau, reste constante ici.

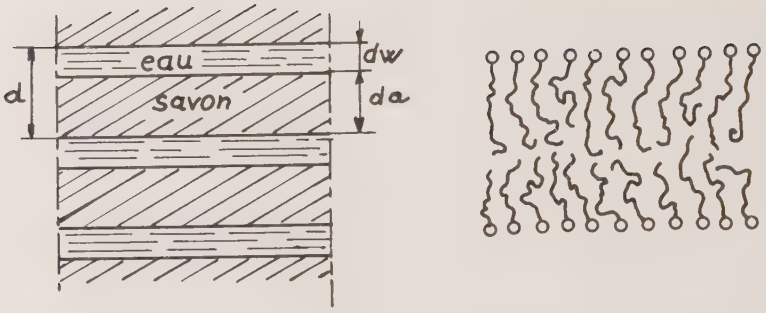



Fig. 3 - Modèle schématique de la structure lisse
d = équidistance
$d_s$ = épaisseur des feuillets de savon
$d_w$ = épaisseur des couches d'eau

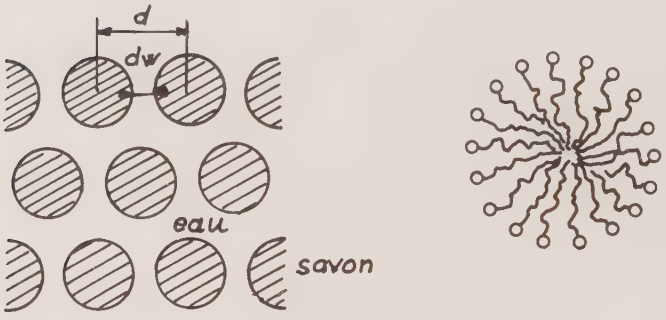



Fig. 4a - Modèle schématique de la structure médiane
d équidistance
$d_w$ couche d'eau entre cylindres

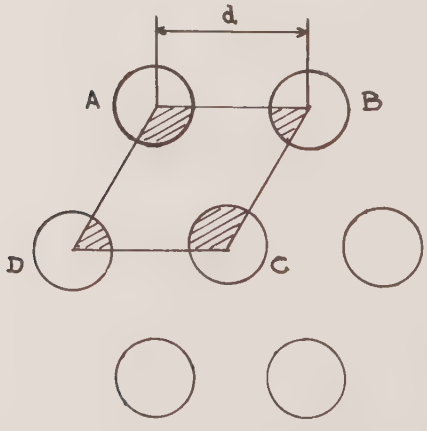



Fig. 4b - Maille élémentaire A B C D dans la structure médiane

## LES PHASES INTERMEDIAIRES

Dans la zone intermédiaire, comprise entre les domaines d'existence du médian et du lisse, on peut trouver plusieurs autres phases de structures souvent complexes. Toute étude expérimentale dans cette zone intermédiaire est délicate, car le domaine d'existence de ces phases est très restreint. Par ailleurs, de légères fluctuations de concentration peuvent entraîner des changements de phase et on observe même fréquemment la coexistence de deux structures. Nous n'avons donc pas inclus ces phases intermédiaires dans notre étude.

## CAS DES AMPHIPHILES PURS

La présence d'eau n'est pas indispensable pour la formation de phases mésomorphes. Les amphiphiles peuvent adopter, à l'état anhydre, des configurations de type liquide-cristallin. Quand on chauffe progressivement un échantillon de savon pur, on observe plusieurs points de transition. Le savon, cristallin au départ (coagel) passe par toute une série d'états polymorphiques, qui sont le plus souvent de structure liquide-cristalline. La fusion complète, correspondant à une désorganisation totale du système, ne se produit généralement qu'à des températures supérieures à 300°C. Les savons de sodium linéaires présentent ainsi, entre 100° et 300°C, cinq phases différentes[26].

L'étude structurale des phases mésomorphes des savons purs à fait l'objet des travaux de A. Skoulios, P. Spegt et B. Gallot[6-12]. Parmi les modèles de structure décrits nous ne retiendrons que les structures "à rubans" et "à cylindres", les seules qui interviennent dans la suite de ce travail et qui soient stables dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres.

## STRUCTURE "A RUBANS" (fig. 2)

La structure "à rubans" des savons purs est celle, par exemple, de la phase dite "Waxy" des savons de sodium. C'est une structure à maille bidimensionnelle rectangulaire centrée, définie par les paramètres a et b. Les groupements carboxyliques sont tous disposés en double couche aux noeuds et au centre de la maille sous forme de rubans de longueur indéfinie. Ces rubans sont incohérents les uns par rapport aux autres dans le sens de leur longueur. Ici encore les chaînes hydrocarbonées sont à l'état quasi-liquide, disposées en éventail autour des rubans. Elles remplissent l'espace qui est compris entre ceux-ci. L'assemblage des groupements polaires carboxyliques dans les rubans est compact, et rappelle celui que l'on rencontre dans les édifices cristallins.

## STRUCTURE "A CYLINDRES"

Cette structure a été observée dans le cas des stéarates de calcium et de magnésium à partir de 110° pour le premier savon, au-delà de 200°C pour le second[11, 12]. Dans cette organisation les groupements salins sont localisés dans des cylindres indéfinis, parallèles et équidistants, disposés aux noeuds d'un réseau bidimensionnel hexagonal. Le reste de l'espace est occupé par les chaînes hydrocarbonées, à l'état liquide. La distance entre cylindres est indépendante de la température.

## SYSTEMES AMPHIPHILES-HYDROCARBURES

Les sturctures liquides-cristallines des savons ont la faculté de solubiliser dans leur partie paraffinique des hydrocarbures ne présentant pas une trop forte polarité.

P. Spegt[6] a effectué une étude détaillée des structures mésomorphes du système ternaire myristate de sodium-eau-hydrocarbure à 82°C. D'autre part, Skoulios et Spegt[6, 27] ont étudié les phases binaires savon-hydrocarbure. Ces travaux présentent pour nous un intérêt considérable, aussi en résumerons-nous les conclusions essentielles :

1. Si l'on part d'une phase mésomorphe déterminée du système binaire savon-eau et que l'on ajoute à ce mélange de l'éthylbenzène, on constate que les structures mésomorphes sont conservées et ce jusqu'à des concentrations relativement élevées en éthylbenzène.

Dans la phase médiane, l'éthylbenzène se localise à l'intérieur de la partie paraffinique du savon, ce qui entraîne une dilatation du cylindre, mais la surface spécifique par groupe polaire reste constante.

Dans la phase lisse le phénomène semble plus complexe. L'éthylbenzène s'introduit ici encore dans la région paraffinique et conduit à une augmentation de l'épaisseur du feuillet, mais cette dilatation est accompagnée d'une variation de la surface spécifique.

2. Les structures des savons purs restent conservées dans les mélanges binaires savon-hydrocarbure.

Dans le cas de la phase "à rubans", l'hydrocarbure s'incorpore dans l'édifice colloïdal, ce qui se manifeste par une augmentation de la surface de la maille quand la teneur en solvant croît. L'étude approfondie de la dilatation de la maille indique que le solvant se localise entre les rubans, dans la prolongation de leur plan de base.

Dans la phase "à cylindres" également, le solvant s'incorpore à la partie hydrocarbonée. Ceci se traduit par une augmentation du paramètre de la maille hexagonale initiale, sans que la structure en soit affectée.

## ETUDE DE LA POLYMERISATION

Pour étudier la polymérisation dans les milieux liquides-cristallins, il est indispensable que les systèmes soient aussi bien définis avant, qu'après la polymérisation. Dans chacun des cas envisagés il est donc nécessaire d'effectuer d'abord l'étude du système avant polymérisation, qu'il s'agisse d'un mélange savon-eau-monomère, savon-monomère ou d'un savon vinylique pur ou en phase binaire. L'examen après polymérisation indique alors comment le milieu réactionnel a évolué. Dans certains cas il a été possible de suivre l'évolution du système au cours de la réaction.

C'est l'étude de la diffraction des rayons X aux petits angles qui nous a permis de contrôler le comportement des milieux réactionnels et d'analyser les phénomènes.

Les conditions impératives qui doivent être respectées, tout au long de l'étude envisagée, peuvent se résumer ainsi :

1) Les milieux réactionnels doivent être au départ en structure mésomorphe définie dans les conditions où nous nous proposons de travailler (T.conc).

2) La polymérisation du monomère inclus dans la phase mésomorphe, ou du savon vinylique engagé dans une structure liquide-cristalline, doit se dérouler au sein même de cet édifice et n'entraîner ni changement de structure, ni démixtion.

Dans la première partie de cet exposé, nous donnerons d'abord une brève description de la technique expérimentale utilisée ; nous y préciserons ensuite l'origine et la préparation des échantillons qui ont servi à notre étude

Dans les chapitres II, III et IV nous exposerons successivement :

- la polymérisation en phase ternaire savon-eau-monomère,

- la polymérisation en phase binaire savon-monomère,

- la polymérisation de savons vinyliques engagés dans des structures liquides-cristallines.

Nous tirerons enfin les conclusions générales de cette étude et nous discuterons des résultats obtenus.

# CHAPITRE I

# TECHNIQUES ET PRODUITS UTILISÉS

## A. DIFFRACTION DES RAYONS X

Le dispositif dont nous nous sommes servis pour l'étude de la diffraction des rayons X, a été décrit dans la thèse de H. Mustacchi[28]. Nous nous bornerons à rappeler ici les caractéristiques principales de l'appareillage.

Nous avons utilisé un générateur de rayons X Baudouin type B 80 à anticathode de cuivre fonctionnant sous 35 kilovolts et 5 m.A. Les dimensions réelles du foyer sont 1,2 mm × 0,1 mm.

La chambre de focalisation est du type Guinier combinée à un monochromateur à lame de quartz courbée et fonctionnant sous vide. Nous avons utilisé le rayonnement Cu $K\alpha_1$.

Lame de quartz :

- rayon de courbure des plans réticulaires 1 000 mm
- angle de la face de la lame de quartz avec les plans réticulaires $(1\ 0\ \bar{1}\ 1)$ : 8°.

Monochromateur :

- distance source de rayons X - lame : 96 mm
- distance lame - point de focalisation : 350 mm
- distance échantillon - point de focalisation : 125 mm

Collimateur :

La collimation du faisceau incident de rayons X est assurée par deux fentes placées entre le monochromateur et l'échantillon.

- distance lame - première fente : 44 mm
- distance entre les deux fentes : 90 mm
- largeur du puits : 2,5 mm (zone aveugle $0 < |2\ \theta| < 33$)

Nous avons déterminé la position des raies de diffraction par rapport à la trace sur le film du faisceau direct des rayons X et nous en avons déduit les valeurs des espacements de Bragg par la formule $2\ d \sin\theta = \lambda$. La précision des mesures est de 1 % environ.

Une cellule porte-échantillon (fig. 5) analogue à celle mise au point par Mustacchi, permet d'enfermer hermétiquement l'échantillon sous forme d'un

disque de 1 mm d'épaisseur et de 16 mm de diamètre entre deux plaques de mica. L'étanchéité est assurée par des joints en téflon. Pour l'étude aux rayons X d'un échantillon en cours de polymérisation nous avons utilisé des cellules chromées ou en acier inoxydable.

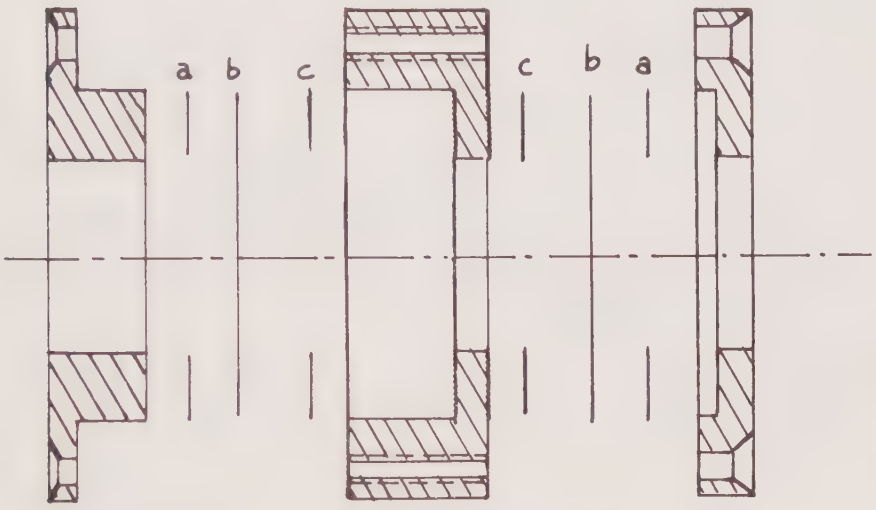



Fig. 5 - Schéma de la cellule porte-échantillon
a joint en téflon (0,5 mm d'épaisseur)
b lame de mica
c joint en téflon (0,1 mm d'épaisseur)

Afin de maintenir l'échantillon à une température définie, nous avons utilisé un four électrique, placé dans l'appareil de diffraction. La température est déterminée au moyen d'un thermocouple. La constance de la température durant toute l'exposition est assurée par un galvonomètre régulateur du type Coreci. Les détails de ce four et du système thermo-régulateur ont été décrits par Mustacchi et Skoulios[28, 29].

## B. MICROSCOPE POLARISANT A PLATINE CHAUFFANTE

Le microscope polarisant est un auxiliaire utile permettant souvent de déceler la présence de phases liquides cristallines, de les identifier et de déterminer leur domaine d'existence (Husson[30], Rosevear[31]).

Nous avons utilisé un microscope Leitz équipé d'une platine chauffante. A température ordinaire les échantillons sont placés entre lame et lamelle, à chaud entre deux micas presque uniaxes croisés et serrés entre deux bagues en laiton. Deux joints en téflon permettent d'éviter l'évaporation. La température est mesurée par un couple thermoélectrique.

## C. CALCUL DES DIMENSIONS DES ELEMENTS DE STRUCTURE

*Phase médiane.*

a) Rayon du cylindre

Nous considérons une section plane de la maille, perpendiculaire à l'axe des cylindres (fig. 4b). Le losange ABCD représente une maille élémentaire du réseau hexagonal bidimensionnel.

Nous désignons par :

d le paramètre de la maille hexagonale

$R_a$ le rayon des cylindres de savon

$\sigma$ la surface totale de la maille élémentaire A, B, C, D

$\sigma_a$ la surface occupée par les chaînes paraffiniques dans la maille, égale à celle de la section d'un cylindre

$\sigma_w$ la surface occupée par l'eau dans la maille élémentaire

$\rho_a$ la densité de l'amphiphile

$\rho_w$ la densité de l'eau

c est la concentration pondérale en amphiphile de masse M

On a :

$$\sigma = \sigma_a + \sigma_w = d^2 \frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$c = \frac{\rho_a \sigma_a}{\rho_a \sigma_a + \rho_w \sigma_w}$$

d'où, remplaçant $\sigma_a$ par sa valeur :

$$R_a = d \sqrt{\frac{\sqrt{3}}{2} \times \frac{1}{1 + \frac{\rho_a}{\rho_w} \frac{1 - c_a}{c_a}}}$$

b) Surface spécifique moyenne par groupe polaire

La surface spécifique moyenne est la surface dont dispose en moyenne chaque extrémité polaire de la molécule de savon à la surface de l'élément de structure.

Considérons un tronçon de cylindre de longueur L. Le volume de tronçon de cylindre est $\pi R_a^2 L_{(\text{en } \mathring{A}^3)} = 10^{-24} \pi R_a^2 L_{(\text{en cm}^2)}$

Sa masse est $10^{-24} \pi R_a^2 L \rho_a$ en gr.

Le nombre de chaînes correspondant est

$$\eta = \frac{10^{-24} R_a^2 L \rho_a N}{M}$$

N nombre d'Avogadro

La surface extérieure du tronçon de cylindre étant $2 \pi R L$ (en $Å^2$)

La surface spécifique par groupe polaire est donc

$$S = \frac{2 \pi R L}{\eta} - \frac{2 M \times 10^{24}}{\rho_a R_a N}$$

*Phase lisse* (fig. 3).

a) Calcul de l'épaisseur du feuillet de savon.

Soit :

$d$ l'équidistance des feuillets

$d_a$ l'épaisseur du feuillet d'amphiphile

$d_w$ l'épaisseur de la couche d'eau

la concentration en amphiphile est $c = \frac{\rho_a d_a}{\rho_a d_a + \rho_w d_w}$

or $d = d_a + d_w$

d'où
$$\begin{cases} d_a = \dfrac{d}{1 + \dfrac{\rho_a}{\rho_w} \cdot \dfrac{1 - c}{c}} \\ d_w = d - d_a \end{cases}$$

b) Surface spécifique par extrémité polaire

La détermination de la surface spécifique se fait par un calcul analogue à celui que nous venons d'indiquer dans le cas de la phase médiane. Ce calcul conduit à la relation :

$$s = \frac{2 M \times 10^{24}}{d_a \times \rho_a \times N}$$

*Structures "à cylindres" et "à rubans".*

La maille hexagonale de la structure "à cylindres" est directement caractérisable par le rapport simple des espacements de Bragg $1 : \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{7}$.

Pour identifier la maille rectangulaire centrée de la phase "à rubans" il faut faire appel au réseau réciproque dont les paramètres d , espacements de Bragg des raies de diffraction, sont reliés aux paramètres structuraux par des relations de la forme $d^* = \frac{1}{d}$. On utilise la méthode de la construction géométrique (fig. 6) : sur un graphique on porte les espacements réciproques observés, sous forme de cercles concentriques de rayon égal à l'espacement considéré. On y superpose par tâtonnement un réseau périodique de parallélogrammes de sorte que les noeuds se trouvent sur les cercles. On peut alors tracer le réseau bidimensionnel centré, déterminer les deux paramètres du réseau réciproque $a^*$ et $b^*$ et en déduire ceux de la maille a et b.

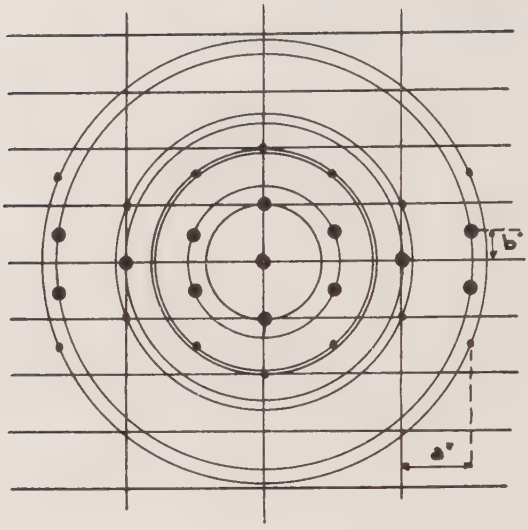


Fig. 6 - Construction géométique du réseau réciproque de la structure rectangulaire centrée (phase à rubans)

## D. ORIGINE ET PREPARATION DES PRODUITS UTILISES

Monomères

Les monomères du commerce, styrolène, divinylbenzène, méthacrylate de méthyle et diméthyl-butadiène utilisés au cours de ce travail ont été purifiés par la méthode habituelle. Ils sont d'abord agités plusieurs fois avec une solution $\frac{N}{10}$ environ de KOH ou de NaOH afin que soient éliminés les inhibiteurs, puis ils sont lavés à l'eau distillée jusqu'à neutralité. Les monomères sont ensuite séchés sur chlorure de calcium et distillés sur sodium sous 13 mm Hg. Le méthacrylate de méthyle doit être recueilli dans un ballon refroidi à 0°C. L'isoprène pur a été fourni par la Philips Petroleum Cie. Il a été redistillé sur une colonne d'une puissance de 80 plateaux théoriques.

Savons

Nous avons préparé nous-mêmes la plupart des savons utilisés au cours de ce travail, à l'exception d'un échantillon commercial constitué d'un mélange de savons de sodium à chaines hydrocarbonées linéaires de douze à dix huit groupes $CH_2$ (Sté Cadum) et d'un composé non-ionique, l'Arkopal 13, constitué d'une chaine de polyoxyéthylène terminée par un groupe p.nonylphénol :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_8\text{-}C_6H_4\text{-}O[CH_2\text{-}CH_2O]_{13}\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

(Cie Hoechst)

1) *Salifications*

Le myristate de sodium, l'oléate de potassium et les undécylénates de sodium et de potassium ont été préparés à partir des acides gras purs. (Les deux premiers fournis par la Cie Eastman Kodak, le dernier par la Sté Organico).

La salification a été effectuée à 70°C par addition d'une quantité équimoléculaire de soude ou de potasse, dissoute dans le méthanol, à la solution méthanolique de l'acide. Avant de précipiter le savon, on concentre la solution par distillation d'une partie du méthanol. Le savon, précipité dans un excès d'éther anhydre, est filtré sur Buchner et lavé plusieurs fois à l'éther. Une redissolution du savon, suivie d'une deuxième précipitation permet d'éliminer les dernières traces d'acide gras.

La précipitation et la purification des savons dérivant d'acides à chaîne hydrocarbonée ramifiée s'avère parfois très difficile, car ils se présentent souvent sous une forme pâteuse due à leur structure mésomorphe. De plus certains d'entre eux sont extrêmement hygroscopiques.

Dans le cas des savons de sodium et de potassium nous avons effectué la neutralisation habituelle de l'acide en solution dans le méthanol par la soude ou la potasse méthanolique. Comme l'éther s'est avéré très mauvais précipitant pour ces produits, nous les avons précipités de leurs solutions méthanoliques par l'acétonitrile en agitant vigoureusement. Après filtration et lavages répétés à l'acétonitrile, ils sont séchés sous vide à 120°C en présence de $P_2O_5$.

Nous avons préparé les savons de calcium par action du chlorure métallique sur leurs homologues sodiques en nous inspirant d'une méthode de Vold[33] ; une solution aqueuse (à 10 %) du chlorure est versée lentement sous agitation dans une solution du savon de sodium. Le produit obtenu précipite immédiatement et s'agglomère le plus souvent sous forme d'un gel pâteux. Ces précipités sont lavés à plusieurs reprises à l'eau chaude et à l'acétone, puis séchés sous vide à 110°C.

2) *Préparation de l'acide Para-Ethyl-Phényl-Undécanoïque (PEPU)*

Pour préparer l'acide PEPU, nous avons utilisé la méthode de condensation d'acides éthyléniques et de noyaux benzéniques décrite par Fourneau et Barranger[32] en l'appliquant ici à l'acide undécylénique et l'éthylbenzène.

110 g de chlorure d'aluminium sont dissous dans 800 g d'éthylbenzène. Dans ce mélange on introduit goutte à goutte une solution de 150 g d'acide undécylénique dans 100 $cm^3$ d'éthylbenzène à une température comprise entre entre 35°C et 45°C. Il se produit un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. Au bout de six heures environ, le réaction est terminée. Le mélange est alors décomposé par une solution d'acide chorhydrique préalablement refroidie à 0°C. Après plusieurs lavages de la couche organique et évacuation de l'éthylbenzène, nous avons effectué deux distillations sous vide poussé. Nous avons séparé une fraction de 50 g d'acide gras distillant à 155°C sous vide de $10^{-4}$ mm de Hg. C'est une huile jaune clair d'indice $n^{25} = 1,497$ qui ne cristallise pas. Les résultats de l'analyse élémentaire sont en très bon accord avec les teneurs théoriques :

Analyse $C_{19}H_{30}O_2$ :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Théorie | C 78,62 % | H | 10,34 % | O | 11,04 % |
| Trouvé | C 78,60 % | H | 10,41 % | O | 10,39 % |

L'analyse spectrale I.R. confirme qu'il s'agit bien de l'acide p.éthylphényl - 10 undécanoïque $CH_3-CH_2-C_6H_4-CH(CH_3)-(CH_2)_8-COOH$

Toutefois les spectres présentent également une légère absorption attribuable à la monosubstitution du noyau benzènique. La présence de ce produit monosubstitué est sans importance pour la bonne marche des expériences prévues.

3) *Préparation de l'acide phénylstéarique*

Nous avons préparé l'acide phénylstéarique par condensation de l'acide oléïque avec le benzène par la méthode de Fourneau et Barranger[32]. Le mode opératoire est identique à celui de la préparation précédente. La partie organique que nous avons séparé du milieu réactionnel a été distillée sous vide poussé.

L'acide phénylstéarique $CH_3-(CH_2)_8-CH(C_6H_5)-(CH_2)_7-COOH$ est une huile jaune clair très visqueuse, d'indice $n^{25} = 1,492$ qui distille entre 205 et 210°C sous un vide de $5 \times 10^{-2}$ mm Hg. Il est probable que le produit soit un mélange des acides phényl-9 et 10 stéariques. Les résultats de l'analyse élémentaire sont les suivants :

Analyse $C_{24}H_{40}O_2$ :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Théorie | C 79,94 % | H | 11,18 % | O | 8,88 % |
| Trouvé | C 79,96 % | H | 11,19 % | O | 8,88 % |

4) *Préparation des acides styryl-10 et styryl-11 undécanoïques*

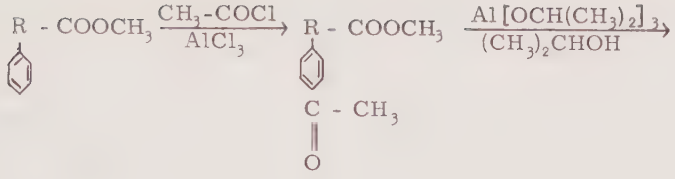
On peut envisager de réunir en une seule molécule le caractère amphiphilique et celui d'un monomère. C'est dans ce but que nous avons préparé les acides styryl-10 et styryl-11 undécanoïques. Leurs sels alcalins présentent le comportement des savons et ils peuvent se polymériser.

Pour la préparation de ces acides, nous avons fait appel à une méthode de synthèse publiée par Freedman, Mason et Medalia[34]. Ces auteurs ont effectué, pour la première fois, la synthèse d'acides vinyliques de ce type, et en particulier de l'acide styryl-10 undécanoïque. Ils ont utilisé comme produit de départ l'acide undécylénique. Nous lui avons préféré l'acide Bromo-11 undécanoïque qui permet l'obtention de l'acide isomère styryl-11 undécanoïque.

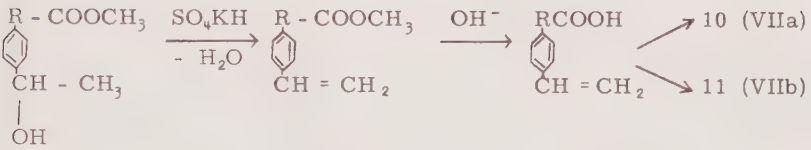
Avant de décrire les différentes étapes de cette préparation, nous indiquerons ci-dessous le schéma d'ensemble des réactions.

$$\underset{\text{Br}}{\overset{|}{CH_2}}-(CH_2)_9-COOH \xrightarrow[SO_4H_2]{CH\ OH} \underset{\text{Br}}{\overset{|}{CH_2}}-(CH_2)_9-COOCH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6}$$

(I) (II)



(III) (IV)



(V) (VI) (VII)

a) Acide Bromo-11-undécanoïque (I). L'acide qui nous a servi de produit de départ nous a été fourni par la Société Organico. La distillation de cet acide s'avère difficile, mais nous avons pu le purifier de la manière suivante :

106 g d'acide brut sont salifiés en milieu aqueux par 30,2 g de bicarbonate de potassium. Au fur et à mesure que les mousses se forment on ajoute de l'eau distillée jusqu'à un volume total de 1500 cm³ environ. Après filtration de la solution de savon, on ajoute lentement, sous agitation, une solution diluée d'acide chlorhydrique jusqu'à pH 6. L'acide gras sous forme d'un précipité cristallin blanc, est filtré sur Büchner, et lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché sous vide. Cette première purification conduit à un produit presque blanc.

b) Bromo-11 undécanoate de méthyle (II). Cet ester est obtenu par chauffage sous reflux de 150 g d'acide bromo-11 undécanoïque (I) dans 230 cm³ de méthanol en présence de 9,3 g d'acide sulfurique concentré. Après 48 heures de chauffage l'ester est séparé par distillation de la majeure partie du méthanol et par addition d'eau. Une salification par le sulfate acide de potassium permet d'éliminer les restes acides. L'ester est ensuite receuilli dans l'éther. Après distillation de l'éther et séchage sur chlorure de calcium, nous avons obtenu 140 g d'ester, soit un rendement de 88 % par rapport à la théorie.

c) Phénylundécanoate de méthyle (III). Nous avons fixé le noyau phényle sur l'ester méthylique (II) par une réaction de Friedel et Crafts en utilisant le même mode opératoire que pour la condensation, décrite plus haut, d'acides éthyléniques sur des noyaux benzéniques. A la fin de la réaction, on décompose le mélange et la partie organique est lavée, puis séchée sur chlorure de calcium. Nous avons effectué la distillation sous vide poussé. Le produit phénylé, identifié par analyse I.R., distille à 180°C sous un vide de $10^{-4}$ mm Hg. Ce produit est en fait un mélange de phényl-10 et de phényl-11 undécanoate de méthyle, comme nous le verrons plus loin.

A partir de 1120 g d'ester bromé, traités par fractions de 140 g nous avons obtenu 720 g de produit phénylé (III) soit un rendement de 64 % de la théorie.

d) p-acétyl-phényl undécanoate de méthyle (IV). Nous avons effectué l'acétylation du phénylundécanoate de méthyle selon les indications de Freedman, Mason et Medalia, sur des échantillons de 110 g de produit phénylé.

A 110 g de chlorure d'aluminium on ajoute avec précaution 78 g de chlorure d'acétyle. Ce mélange est agité jusqu'à ce que la réaction se calme. Il est ensuite légèrement chauffé sur bain de vapeur jusqu'à ce que le complexe solide se soit formé. A une dispersion de ce complexe dans 300 $cm^3$ de tétrachlorure de carbone sec on ajoute lentement, sous forte agitation, une solution de 110 g de l'ester précédent (III), dans 100 $cm^3$ de tétrachlorure de carbone sec en réglant l'addition de façon à maintenir une température de 35 à 45°C. Quand l'addition de toute la solution d'ester est terminée, le mélange doit être agité pendant quelques minutes encore, puis il est décomposé par une solution diluée d'acide chlorhydrique préalablement refroidie à 0°C. Après séparation de la partie organique et lavage à l'eau jusqu'à neutralité, on effectue une distillation soignée sous un vide de $10^{-3}$ mm de Hg. Chaque fraction est redistillée à plusieurs reprises. Le produit final, un liquide visqueux jaune clair se révèle être l'ester acétylé. L'analyse I.R. indique que l'acétylation s'est effectuée en para par rapport à la chaîne. L'acétylation de 720 g d'ester III a donné 520 g de produit final (IV), soit un rendement de 63 % par rapport à la théorie.

e) p-(hydroxy-éthyl) phényl undécanoate de méthyle (V). La réduction du produit acétylé (IV) s'effectue par le procédé de Wilds[35]. Nous avons chauffé sous reflux partiel un mélange de 130 g d'ester acétylé, 114 g d'isopropylate d'Aluminium brut et 400 $cm^3$ d'alcool isopropylique très sec, de façon à recueillir cinq à dix gouttes de distillat par minute. Au bout de trois à six heures le distillat ne contient plus d'acétone. Après évacuation de la plus grande partie de l'alcool isopropylique, le mélange est décomposé par une solution diluée d'acide chlorhydrique. La partie organique est extraite à l'éther, lavée et séchée. L'éther est distillé et le produit fractionné sous vide (p 0,025 mm Hg). La réduction de 520 g de composé acétylé (IV) nous a donné 345 g de p-(hydroxyéthyl) phényl-undécanoate de méthyle V, soit 66 % du rendement théorique.

f) p-styryl-undécanoate de méthyle (VI). Freedman, Mason et Medalia recommandent comme méthode de deshydratation la "distillation-éclair" ("flash-distillation") de Overberger et Saunders[36]. Nous avons deshydraté 345 g d'hydroxyéthyl undécanoate de méthyle (V) par fractions de 50 g. L'inhibition est assurée par de l'acide picrique (500 mg pour 50 g de produit). On fait tomber goutte à goutte l'ester V sur du sulfate acide de potassium chauffé sur bain métallique à 220°C sous vide poussé. Le styryl undécanoate de méthyle formé distille aussitôt. Nous en avons obtenu 211 g, soit 65 % du rendement théorique.

g) Acide styrylundécanoïque (VII). Pour provoquer l'hydrolyse de l'ester VI nous l'avons chauffé sous reflux pendant deux heures dans une solution de 5 % de potasse méthanolique. Après évacuation d'une partie de méthanol le mélange est acidifié par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et l'acide est extrait à l'éther exempt de peroxyde. A partir de 205 g d'ester nous avons obtenu, après évacuation des dernières traces d'éther sous vide poussé, 149 g d'acide styrylundécanoïque VII, soit un rendement de 78 % par rapport à la théorie.

h) Séparation des isomères. Au dernier stade de la préparation, après séparation de l'acide styrylundécanoïque, nous avons observé la formation de cristaux en suspension dans le liquide. Leur séparation du milieu

très visqueux s'est avérée impossible. Nous avons alors salifié l'acide-monomère par de la soude en milieu méthanolique à température oridinaire. Une fraction du savon se sépare sous forme d'une poudre blanche qui est filtrée sur verre fritté et lavée au methanol.

L'autre partie du savon formé reste en solution dans le méthanol. Nous l'avons séparé par précipitation dans l'acétone après distillation de la majeure partie du méthanol.

Les deux savons se comportent de façon très différente. Alors que le premier ne se dissout dans l'eau qu'à chaud, le dernier est extrêmement hygroscopique et facilement soluble à température ordinaire.

Les propriétés des acides correspondant à ces deux savons sont très différentes aussi. Le premier (VIIb) est un solide qui cristallise aisément. Son point de fusion est de 59°C. L'autre acide (VIIa) est une huile visqueuse qui ne cristallise pas, même à basse température.

Nous avons effectué des dosages des fonctions acides sur les deux isomères et sur le mélange initial. Dans les trois cas nous avons trouvé des indices d'acide indentiques et correspondant à celui de l'acide styrylundécanoïque. De même le dosage des doubles liaisons vinyliques fournit des résultats sensiblement identiques dans les trois cas, soit 99,3 % de la théorie (indice d'iode 88,12).

C'est l'analyse des spectres d'absorption infrarouge qui nous a permis d'identifier les deux acides. En comparant les bandes de substitution des noyaux benzéniques dans leurs spectres (fig. 7 et 8), il apparaît que les deux produits possèdent les bandes de la disubstitution en para aux environs de 12 $\mu$. Mais alors que dans le cas de l'acide (VIIa) il n'y a qu'une seule bande à 11,90 $\mu$ dans le spectre de l'acide (VIIb) cette absorption est dédoublée : 11,75 $\mu$ et 12,19 $\mu$.

Il est possible de faire un rapprochement entre ce résultat et ceux trouvés par Gray, Gerecht et Krems[37]. Ces auteurs ont étudié l'absorption infrarouge de différents isomères d'alcoylbenzènes sulfonés. D'après eux, le p-dodécylbenzène sulfonate de sodium présente un doublet d'absorption à 11,90 $\mu$ et 12,28 $\mu$ alors que dans le spectre du para(1-méthyl dodécyl) benzène sulfonate de sodium il n'existe qu'une seule bande d'absorption para située aux environs de 12 $\mu$. Ce dédoublement serait dû à ce que le groupe phényl est porté par un atome de carbone tertiaire.

Par analogie avec ces résultats, nous avons conclu que l'acide gras (VIIb) correspond à l'acide styryl-11 undécanoïque tandis que l'autre est l'acide styryl-10 undécanoïque (VIIa).

La préparation d'acide-monomère nous a permis d'obtenir 149 g du mélange d'acides, soit un rendement final, sur l'ensemble des réactions, d'environ 13 %. Ce mélange d'acides contient environ 40 % de l'acide (VIIb) et 60 % de l'acide (VIIa).

On peut expliquer la formation du produit phénylé en position 10 par une déhydrobromuration de l'halogénure d'alcoyle, suivie de la fixation du noyau sur le carbone insaturé le plus substitué.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{-}(CH_2)_9\ COOCH_3 \\ | \\ Br \end{array} \xrightarrow{AlCl_3} CH_2 = CH\text{-}(CH_2)_8\ COOCH_3 + BrH$$

$$CH_2 = CH\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOCH_3 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} CH_3\text{-}\underset{\langle\bigcirc\rangle}{CH}\text{-}(CH_2)_8\text{-}COOCH_3$$

Ce mécanisme se produit fréquemment dans les réactions de Friedel et Crafts, quand on opère à chaud, ainsi que l'ont montré Ipatief et ses collaborateurs[38] dans une étude de l'influence de la température sur l'isomérisation accompagnant l'alcoylation. Ils ont étudié la fixation du chlorure de propyle sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. A 35°C ils ont obtenu 40 % de n-propylbenzène et 60 % d'isopropylbenzène, c'est-à-dire les même proportions d'isomères que dans le cas des acides styryl undécanoïques. A - 6°C les proportions sont inversées.

i) Préparation des savons. La préparation des savons correspondant à l'acide styryl-10 undécanoïque rencontre les mêmes difficultés que celle des savons dérivant des acides para-éthyl-phényl-undécanoïques et phénylstéariques.

L'élimination de l'eau contenue dans les savons de potassium et de sodium est particulièrement délicate, car il faut éviter tout chauffage par crainte d'une polymérisation intempestive. Nous avons séché ces savons sous un vide de $10^{-2}$ mm Hg pendant plusieurs jours en condensant l'eau dans un piège à air liquide.

Les savons styryl-11 undécanoïques précipitent très bien dans le méthanol sous forme d'un précipité fin. Leur préparation et leur purification ne présentent pas de difficultés.

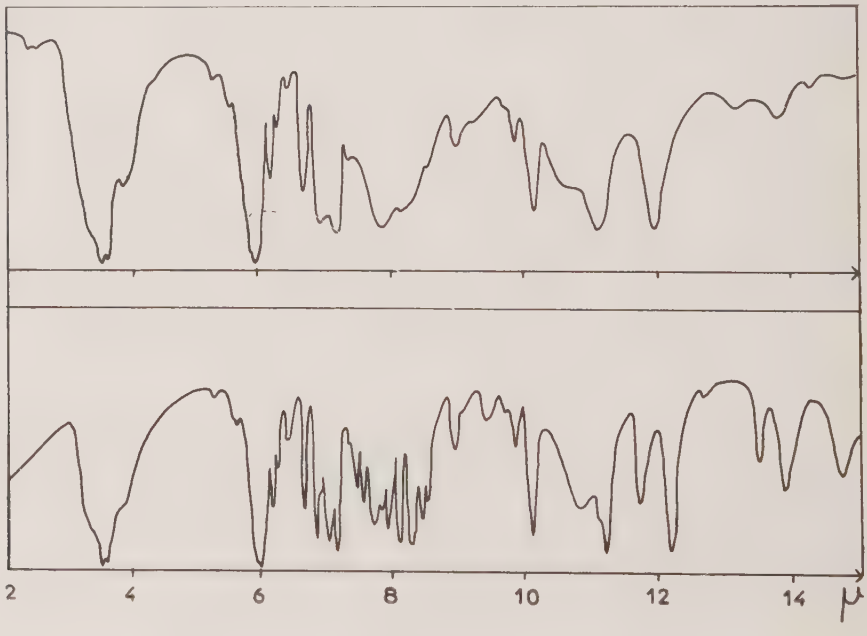



Fig. 7 et 8 - Spectres d'absorption infra-rouge des acides Styryl-10 et styryl-11 undécaoïques

CHAPITRE II

# ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DANS LES SYSTÈMES MÉSOMORPHES SAVON-EAU-MONOMERE

Nous avons abordé dans cette partie du travail l'étude de la polymérisation de monomères inclus dans les éléments paraffiniques des phases mésomorphes savon-eau.

Notre étude peut se diviser en trois parties :

1) Etude de l'influence de la polymérisation d'un monomère introduit dans un édifice mésomorphe savon-eau sur la structure de ce dernier.

2) Détermination des caractéristiques physiques et morphologiques des polymères obtenus dans ces phases.

3) Etude par diffraction des rayons X, de l'évolution du système liquide-cristallin ternaire eau-savon- monomère au cours de la polymérisation du monomère.

Il est possible de trouver des analogies entre la polymérisation en phase mésomorphe savon-eau et la polymérisation en émulsion. Ceci nous incite à résumer ici brièvement les théories actuelles concernant le mécanisme de la polymérisation en émulsion, théories dues à Harkins[39] et à Medvedew[40].

Harkins considère que, dans une émulsion, il y a quatre sites de polymérisation possibles dans lesquels peut se dérouler la réaction de polymérisation :

- la phase aqueuse
- les gouttelettes de monomère entourées de savon en suspension dans l'eau
- les micelles de savon contenant du monomère
- les particules de latex constituées de polymère et de monomère.

Il a constaté que la polymérisation dans la phase aqueuse et les gouttelettes de monomère est négligeable. Selon Harkins, la polymérisation du monomère débute dans les micelles et conduit rapidement à l'apparition de particules polymérisées enrobées d'une couche de savon adsorbé, qui se forment à partir des micelles. Lorsque la polymérisation progresse, les micelles disparaissent peu à peu de la solution, et le savon se trouve intégralement dans les couches adsorbées par les particules de polymère. Les gouttelettes de monomère ne jouent que le rôle d'une réserve qui s'épuise progressivement par diffusion vers les particules de latex. La polymérisation se produit donc au sein des particules polymère-monomère.

Medvedev est en désaccord avec Harkins sur ce dernier point. En s'appuyant sur les résultats d'études cinétiques il a énoncé une hypothèse selon laquelle toutes les réactions d'activation, de développement, et de rupture des chaînes, s'effectuent au niveau du savon adsorbé par les particules de polymère. Telles sont les données dont nous disposons actuellement sur les mécanismes de la polymérisation en émulsion.

Revenons maintenant à nos essais de polymérisation de monomères en phases mésomorphes : deux mécanismes peuvent être envisagés a priori :

1) L'édifice mésomorphe dilaté constitue à la fois la réserve de monomère et le site de formation des molécules de polymère. Que l'initiation se déroule par action de l'initiateur hydrosoluble sur le monomère au travers de la couche polaire des groupes carboxyliques ou qu'elle se produise au sein de la couche hydrocarbonée, n'a pas ici une importance fondamentale. Le maintien du polymère formé au sein de la phase liquide - cristalline peut donc raisonnablement être espéré. Le polymère se trouverait enrobé de molécules de savon qui protègent les couches non polaires du système mésomorphe.

2) L'édifice mésomorphe gonflé ne constitue que la réserve de monomère. Dans ce cas, au cours de la polymérisation, les couches hydrocarbonées libèrent peu à peu le monomère qu'elles contenaient. La polymérisation se déroule alors vraisemblablement au sein des particules de latex polymère-monomère, enrobées de savon, tout comme dans le cas des polymérisations en émulsion.

Dans la discussion de nos résultats expérimentaux nous référons souvent à ces mécanismes hypothétiques. Nous avons pris soin de travailler tantôt avec des initiateurs hydrosolubles, tantôt avec des promoteurs solubles en milieu hydrocarboné, bien que la distinction entre ces deux cas puisse paraître quelque peu arbitraire à l'échelle des structures sur lesquelles nous avons opéré.

## I. PARTIE EXPERIMENTALE

Dans un petit autoclave on introduit le mélange savon-eau de composition désirée. L'échantillon y est d'abord porté à haute température, afin que soit assurée une bonne homogénéisation. Il est ramené ensuite à la température ordinaire, et la quantité voulue de monomère est ajoutée au système. Il est nécessaire de bien malaxer le mélange, afin d'assurer une bonne dispersion du monomère. Lorsqu'on le chauffe à nouveau, l'échantillon retrouve rapidement son état d'équilibre. Dans le cas d'une polymérisation amorcée par un promoteur, ce dernier est introduit en même temps que le monomère, soit dissous dans celui-ci, quand il est soluble (cas de l'azoisobutyronitrile), soit en solution dans une quantité connue d'eau, s'il est hydrosoluble (cas du persulfate de potassium). Avant la polymérisation les récipients doivent être fermés sous azote.

Si les phases mésomorphes sont stables à température ordinaire, le chauffage préalable est inutile, l'équilibre s'établissant suffisamment vite. Remarquons qu'il est important d'opérer aussi rapidement que possible pour que la composition de la préparation ne varie pas par suite de l'évaporation de l'eau.

Les polymérisations ont été provoquées thermiquement par action de promoteurs (persulfate de potassium, azoisobutyronitrile). Dans les expériences effectuées à température ordinaire nous avons fait polymériser nos échantillons par irradiation U.V. Les réactions ont toujours été poussées jusqu'à des taux

de conversion élevés. Dans certains cas, le styrolène a été additionné de divinylbenzène, agissant comme réticulant, en vue de figer le polymère au sein de la structure.

Nous avons séparé les polymères obtenus du savon, en dissolvant ce dernier dans le méthanol bouillant. Les polymères qui précipitent sont lavés au méthanol et à l'eau chaude. Les dernières traces de savon sont enlevées par extraction au méthanol à l'aide d'un appareil de Kumagawa.

Pour étudier aux rayons X l'évolution des systèmes mésomorphes ternaires, au cours des polymérisations, nous avons effectué des réactions de polymérisation dans les cuves porte-échantillon hermétiquement fermées(fig. 5). Un cliché de diffraction des rayons X aux petits angles effectué sur le système savon-eau exempt de monomère, permet de déterminer l'équidistance d des feuillets dans le cas du système lisse ou des cylindres dans le cas de la phase médiane. Immédiatement après l'introduction du monomère dans le système on prend un nouveau cliché dans les mêmes conditions, afin de constater l'augmentation de l'épaisseur des éléments de structure. C'est ainsi qu'est défini l'état initial du système, avant la polymérisation. Au cours de la réaction d'autres clichés de diffraction peuvent être pris, ce qui permet, dans certains cas tout au moins, de suivre l'évolution du milieu réactionnel mésomorphe durant le processus de polymérisation du monomère inclus.

## II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### a) Mélanges ternaires savons de sodium ($C_{12}$-$C_{18}$)-eau-monomère

#### 1) Choix des domaines de concentration

Nous avons utilisé pour l'étude envisagée, le mélange de savons de sodium fourni par la Société Cadum.

Comme dans les phases mésomorphes les parties hydrocarbonées se trouvent à l'état liquide, la présence dans le système de chaînes linéaires de longueurs différentes n'a pas d'influence sensible sur l'existence de ces phases, ce que quelques clichés de diffraction de rayons X ont permis de confirmer. Nous pouvons par conséquent nous baser sur les résultats d'études antérieures concernant les systèmes amphiphile-eau pour évaluer les domaines de stabilité des phases liquides-cristallines. Nous nous sommes contenté de vérifier la nature des phases obtenues en présence de styrolène et d'en délimiter les domaines d'existence, en nous servant du microscope polarisant à platine chauffante. Nous avons observé les textures caractéristiques du "médian" à des températures supérieures à 45°C pour des concentrations en savon variant de 35 à 45 % et en présence de 3 à 10 % de styrolène par rapport au total : savon plus eau. Dans ces conditions il ne se produit aucune demixtion. Les textures propres au système lisse apparaissent à des températures supérieures à 60°C pour des concentrations en savon comprises entre 70 et 85 %. Nous avons pu y introduire jusqu'à 25 % de styrolène sans qu'il ne se manifeste de démixtion.

#### 2) Polymérisation du styrolène et étude du polymère formé

Les limites de stabilité des phases étant ainsi déterminées, nous avons procédé à la polymérisation du styrolène inclus. Les concentrations du monomère varient de 3 à 25 % dans le système lisse et de 3 à 10 % dans le cas du système médian. Dans ces conditions on évite toute démixtion avant la polymérisation.

Nous avons constaté, au cours de tous les essais de polymérisation que les échantillons toujours limpides au départ, devenaient troubles, puis blancs laiteux, même si le styrolène n'est pas additionné de divinylbenzène.

Les spectres d'absorption I.R. de ces polymères après extraction du savon, sont identiques aux spectres de polystyrolène obtenus par polymérisation en émulsion.

L'examen au microscope électronique de quelques-uns de nos échantillons de polystyrolène réticulé obtenus dans le lisse ou dans le médian ne nous a pas permis de mettre en évidence un quelconque reste de la structure mésomorphe. Les particules de polymère n'ont gardé aucun "souvenir" du milieu dans lequel a été effectuée la polymérisation. Ceci est vrai quel qu'ait été le mode d'initiation utilisé.

Nous avons été amené à polymériser une quantité suffisamment importante de styrolène en phase mésomorphe (en l'occurence dans le lisse) afin de déterminer la courbe de distribution des masses moléculaires au sein de ce polymère, ainsi que les valeurs moyennes correspondantes.

La composition du milieu réactionnel était la suivante :

| | |
|---|---|
| savon de sodium ($C_{12}$-$C_{18}$) | : 250 g |
| eau | : 100 g |
| styrolène | : 43 g |
| $S_2O_8K_2$ | : 0,4 g |

Nous avons utilisé le mode opératoire décrit plus haut, mais le catalyseur n'a été introduit qu'après homogénéisation du mélange savon - eau - monomère. Nous avons opéré à 90°C en autoclave, sous pression d'azote. Après 60 heures de polymérisation nous avons extrait 38 g de polystyrolène pur. L'absence de groupes carboxyles dans le polymère a été vérifiée par spectrographie I.R. et sa teneur en sodium était minime (0,34 ‰).

Le fractionnement a été effectué par précipitation d'une solution dans le toluène par le méthanol à 20°C. Onze fractions ont été obtenues. Dans le tableau (1) nous avons fait figurer pour chaucune des fractions, les valeurs des masses moléculaires déterminées par diffusion de la lumière, les résultats viscosimétriques ainsi que les rayons de giration et les 2e coefficients du viriel. La masse moléculaire moyenne du polymère brut est : $M_p = 1,87.10^6$. D'autre part nous avons calculé les valeurs de $M_p$ et $M_n$ à partir des courbes de répartition des masses, selon les indications de Mussa[41] : $M_p = 1,964.10^6$, $M_n = 6.10^5$ d'ou $\frac{M_p}{M_n} = 3,27$. Nous avons déduit de la droite $\log [\eta] = f(\log M)$ les constantes $K = 2,29.10^{-2}$ et $\alpha = 0,66$ (solvant : benzène). Cette loi de viscosité est analogue à celle obtenue par d'autres auteurs sur des polystyrolènes préparés par les méthodes classiques en solution, par voie radicalaire ou ionique.

Comme nous avons poussé la polymérisation jusqu'à un taux de conversion très élevé (> 88 %) il est possible que le polymère soit partiellement ramifié, mais cela n'apparaît pas dans les résultats du fractionnement. Cependant, le polymère est très polydisperse. Une prédominance des fortes masses peut être observée, bien que la température de polymérisation ait été assez élevée et la concentration en catalyseur importante. D'autres polystyrolènes, polymérisés aussi bien dans le lisse que dans le médian, pré-

Tableau 1

Etude d'un polystyrolène polymérisé dans le phase "lisse"
Solvant : benzène L 22/12 F 5815

| Fract. | [η] | $M_{v.s.l.}$ | log (η) | log M | Poids des fractions gr | % | B | ε |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $f_1$ | 457 | 3.460.000 | 2,6599 | 6,5391 | 4,925 | 15,54 | $8,49 \times 10^{-5}$ | 1164 |
| $f_2$ | 433 | 2.902.000 | 2,6365 | 6,4627 | 5 905 | 18,64 | $8,49 \times 10^{-5}$ | 1046 |
| $f_3$ | 415 | 2.640.000 | 2,618 | 6,4216 | 4,415 | 13,93 | $9,54 \times 10^{-5}$ | 980 |
| $f_4$ | 325 | 1.780.000 | 2,5132 | 6,2504 | 5,315 | 16,77 | $9,56 \times 10^{-5}$ | 776 |
| $f_5$ | 227 | 1.109.000 | 2,356 | 6,0449 | 5 945 | 18 76 | $10,32 \times 10^{-5}$ | 581 |
| $f_6$ | 142 | 576.000 | 2,1523 | 5 7604 | 1 315 | 4,15 | $13,01 \times 10^{-5}$ | 398 |
| $f_7$ | 95 | 347.000 | 1,9777 | 5 5403 | 0,925 | 2,92 | $7,46 \times 10^{-5}$ | 271 |
| $f_8$ | 77 | 194.000 | 1,8865 | 5,2878 | 0 915 | 2.89 | $14 \times 10^{-5}$ | - |
| $f_9$ | 47 | 100.000 | 1,672 | 5 - | 1 115 | 3,52 | $23,2 \times 10^{-5}$ | - |
| $f_{10}$ | 29,7 | 43.000 | 1,4265 | 4,6335 | 0,645 | 2,85 | - | - |
| $f_{11}$ | - | - | - | - | 0,160 | - | - | - |

Masse moyenne du polymère non fractionné : 1.871.000

Rayon de giration ρ : 836

Les masses $M_p$ et $M_n$ calculées à partir des courbes de répartion obtenues sont :

$M_p$ = 1.964.000

$M_n$ = 600.000 $K = 2,29 \times 10^{-2}$

$M_p/M_n$ = 3,27 $\alpha = 0,66$

sentent des masses moléculaires moyennes du même ordre. Ce caractère se retrouve dans les polymérisations en émulsion et s'explique par le fait que le taux de recombinaison des radicaux du polymère est considérablement plus faible que dans une solution diluée.

b) Etude aux rayons X de l'évolution des systèmes mésomorphes savon-eau-monomère au cours de la polymérisation

1) Polymérisation du styrolène

Nous avons examiné tout d'abord le comportement du syseme savon de sodium ($C_{12}$-$C_{18}$)-eau-styrolène dans le domaine de stabilité de la phase lisse* c'est-à-dire à des concentrations de l'ordre de 70 % en savon. La proportion de styrolène était de 10 à 20 %. Pour pouvoir étudier le système en cours de polymérisation, il faut que la vitesse de celle-ci ne soit pas trop élevée. Nous avons donc simplement chauffé à 90°C, parfois en présence de très faibles quantités de persulfate de potassium. Le mélange atteint son équilibre au bout

*Nous avons limité la plupart des essais au système lisse qui a une capacité d'absorption de monomère plus grande que le médian.

de trente minutes environ. Un premier cliché de diffraction fait alors apparaître des raies fines et nettes dont les espacements de Bragg sont caractéristiques du système lisse. L'épaisseur des feuillets paraffiniques est supérieure ici à ce qu'elle était dans le système initial savon-eau, ce qui confirme que le monomère se trouve dissous dans les parties paraffiniques de l'édifice mésomorphe.

Les clichés de diffraction, pris au cours de la polymérisation, font nettement apparaître un déplacement progressif des raies de diffraction qui correspond à une diminution de l'épaisseur des feuillets paraffiniques. Après soixante heures de polymérisation les équidistances observées sont pratiquement identiques à celles que présentait le système initial, avant l'introduction du monomère.

Nous avons observé le même comportement dans tous nos échantillons, que le styrolène soit pur ou additionné de divinylbenzène et quel que soit le mode d'initiation utilisé.

2) Polymérisation de l'isoprène et du diméthyl-butadiène

Nous avons voulu examiner par la suite si d'autres sytèmes, susceptibles de conduire à des polymères solubles en milieu paraffinique, en particulier l'isoprène et le diméthylbutadiène, présentent un comportement différent de celui de styrolène.

Ici encore les milieux réactionnels, limpides et bien homogènes au départ, deviennent troubles au cours de la polymérisation, indice probable d'une démixtion. Effectivement, en ces cas également, les clichés de diffraction, pris après la polymérisation, font apparaître une contraction des éléments de structure qui retrouvent finalement leur paramètre initial. La nature de l'initiateur ($S_2O_8K_2$ ou azoisobutyronitrile) est sans influence sur le phénomène.

Le spectre d'absorption I.R. d'un polyisoprène obtenu dans ces conditions ne se distingue pas de celui d'un polyisoprène obtenu par polymérisation en émulsion : on y trouve des enchaînements 1,2, 3,4, 1,4 trans.

Ces résultats, acquis dans le cas du mélange de savons de sodium ($C_{12}$-$C_{18}$) ont été confirmés par des essais effectués avec un savon pur, le myristate de sodium ($C_{14}$).

3) Influence de la température

Nous nous sommes posé la question de savoir si la température de polymérisation et la nature des savons utilisés pouvaient avoir une influence sur l'évolution du milieu réactionnel.

Dans ce but nous avons fait polymériser deux échantillons d'une même préparation de styrolène dans le lisse, l'un à 90°C, l'autre en autoclave à 170°C. Après polymérisation ce dernier a été trempé à 90° et comparé au premier. Dans les deux cas nous avons retrouvé à 90°C les paramètres structuraux du système binaire savon-eau.

L'étude de la polymérisation en milieu liquide-cristallin a température oridinaire, exige l'utilisation de savons qui présentent des phases mésomorphes dès cette température. Nous avons procédé à un certain nombre d'essais de polymérisation dans le lisse et dans le médian avec des amphiphiles répondant à cette condition. Nous avons choisi l'oléate de potassium, l'undécylénate de potassium, le p.éthylphénylundécanoate de potassium ainsi qu'un savon non-ionique, l'arkopal 13. Nous avons utilisé les mêmes monomères que dans les

expériences antérieures, c'est-à-dire le styrolène, l'isoprène et le diméthyl-butadiène.

Les clichés de diffraction de rayons X avant et après polymérisation montrent que tous les systèmes, sans exception, reviennent à leur état initial correspondant au mélange pur savon-eau.

Nous avons également essayé d'introduire dans la structure mésomorphe savon-eau un mélange, à parties égales, de styrolène et de benzène, ceci afin d'éviter que le polymère formé ne se trouve en milieu précipitant. Mais le phénomène de démixtion s'est retrouvé ici comme dans les cas précédents.

Dans le tableau (2) nous donnons un résumé des principaux essais effectués sur les systèmes ternaires.

*Discussion*

Les expériences exposées dans cette partie du travail ont montré que :

1) Il se produit, au cours de la réaction, une démixtion totale entre le polymère formé et la phase mésomorphe avec régénération du système initial savon-eau pur.

2) Les polymérisations dans les systèmes mésomorphes aqueux conduisent, comme dans les polymérisations en émulsion, à des produits présentant une forte polydispersité et des masses moléculaires moyennes élevées.

3) Il en résulte que les polymères réticulés obtenus ne gardent pas le "souvenir" du milieu réactionnel "organisé" dans lequel étaient censées se dérouler les polymérisations correspondantes.

Nous examinerons maintenant ces résultats à la lumière des hypothèses que nous avons émises au début de ce chapitre.

1) Nous considérons tout d'abord le cas des polymérisations amorcées par les catalyseurs hydrosolubles. Nous avons au départ un système savon-eau-monomère en équilibre ; le monomère est localisé dans la partie paraffinique des éléments structuraux, c'est-à-dire dans les feuillets du lisse ou dans les cylindres du médian. Il n'y a donc pas ici de gouttelettes de monomère, mais nous nous trouvons dans un système réduit bien défini :

a) le milieu aqueux

b) les feuillets ou cylindres contenant le monomère inclus. Au début de la réaction nous pouvons assimiler le rôle de ces éléments de structure à celui des micelles dans les polymérisations en émulsion.

La polymérisation ne peut débuter qu'à l'interface eau-savon où sont localisés les groupes polaires. La surface spécifique est de l'ordre de 50 $Å^2$ dans le cas du médian et varie entre 40 et 50 $Å^2$ pour le lisse. La surface spécifique relative aux associations de type micellaire varie considérablement avec la forme des micelles et avec la concentration. Elle est en général notablement supérieure à celle relative aux structures mésomorphes des systèmes concentrés savon-eau. Toutefois, dans les édifices mésomorphes, les groupes polaires sont suffisamment mobiles pour qu'il soit permis aux radicaux promoteurs d'amorcer la polymérisation à l'interface, ainsi que l'a suggéré Medvedev.

Nous avons observé dès le début de la polymérisation une diminution de l'épaisseur des couches paraffiniques, ce qui indique un départ de polymère

Tableau 2

Exemples de polymérisations dans les systèmes mésomorphes savon-eau

| Savon | $c_1$ | monomère | $c_2$ | mode d'initiation | température | structure | d avant polymérisation | d après polymérisation | $d_o$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mélange de savons de sodium | 35 % à 45 % | styrolène | 3 + 10 % | thermique $S_2O_8K_2$ | 90° | médian | $d > d_o$ | $d_o$ | - |
| | 70 % à 80 % | styrolène styrolène + DVB, isoprène, diméth. butadiène | 3 + 20 % | $S_2O_8K_2$ thermique | 90° | lisse | $d > d_o$ | $d_o$ | - |
| Myristate de sodium | 70 % | styrolène | 20 % | A.I.B.N. | 85° | lisse | 33,2 Å | 33,2 Å | 33,2 Å |
| Oléate de potassium | 40 % | styrolène | 10 % | A.I.B.N. et U.V. | 22° | médian | 63,6 Å | 53,6 Å | 53,6 Å |
| | 70 % | styrolène | 5 % | AIBN et UV | 22° | lisse | 38 Å | 37,3 Å | 37,3 Å |
| | 70 % | styrolène | 20 % | " | 22° | lisse | 41 Å | 37,4 Å | 37,4 Å |
| | 70 % | isoprène | 6 % | " | 22° | lisse | 43,6 Å | 39,7 Å | 37,3 Å |
| | 70 % | styrolène + benzène | 6 % | " | 22° | lisse | 41,1 Å | 39,2 Å | 37,3 Å |
| Undécylen. de potass. | 69 % | styrolène + DVB | 13 % | " | 22° | lisse | 29,5 Å | 25,6 Å | - |
| PEPU K | 67,5% | styrolène + D.V.B. | 13 % | " | 22° | lisse | 37,8 Å | 35,4 Å | - |
| Arkopal 13 | 61,8% | styrolène | 13 % | " | 22° | lisse | 75,1 Å | 61 Å | médian 55,2 Å |

$c_1$ concentration de savon dans le mélange savon-eau ; $c_2$ concentration de monomère par rapport au total savon-eau ; d équidistance ; $d_o$ équidistance du système savon-eau initial ; DVB divinylbenzène ; A.I.B.N. azoisobutyronitrile ; PEPU p. éthylphénylundécanoate.

(ou de monomère) de la phase mésomorphe. Il est probable que les germes de polymère soient dispersés en de nombreux points du milieu. Un tel germe se forme dans un feuillet ou dans un cylindre, s'agrandit en consommant du monomère et finit par se séparer sous forme de particule de latex indépendante entourée de savon adsorbé. Le savon consommé pour enrober les particules de polymère ne constitue qu'une faible partie de la quantité totale de savon présent dans le milieu. Nous pouvons donc supposer que l'élément de structure (cylindre ou feuillet) se reforme aussitôt et peut continuer à jouer le rôle de réserve de monomère.

Les particules de latex enrobées de savon contiennent à la fin de la polymérisation la totalité du polymère formé. Elles restent dispersées dans le milieu liquide-cristallin ; cette séparation de phases provoque l'aspect trouble des échantillons polymérisés. Ce sont donc les paramètres caractéristiques des domaines liquide-cristallins ne contenant que le savon et l'eau (phase binaire initiale) que l'on mesure par diffraction des rayons X.

2) Il ressort de nos résultats expérimentaux que la nature de la réaction d'amorçage est sans influence sur le déroulement du phénomène : à l'échelle des dimensions des éléments de structure il importe peu que le promoteur soit soluble en phase paraffinique ou en milieu aqueux. Ceci explique que les résultats des polymérisations que nous avons effectuées par voies thermique, ou par irradiation U.V., ou par action d'azoisobutyronitrile soient identiques à ceux des expériences conduites en présence d'initiateurs hydrosolubles. Il nous faut donc admettre que le rôle joué par la phase mésomorphe dans le processus de polymérisation se limite à celui d'une réserve de monomère. Dès que les chaînes ont atteint une certaine longueur, elles sont expulsées de la phase et forment une micelle de latex qui peut vraisemblablement continuer à croître tant que le monomère y diffuse. Ainsi la polymérisation en phase mésomorphe nous paraît-elle comparable en tous points à une polymérisation en émulsion.

Ces résultats nous permettent d'expliquer deux faits expérimentaux que nous avons constatés : d'une part le polymère ne garde aucun souvenir de la phase mésomorphe où il était censé se former, d'autre part la distribution des masses moléculaires au sein de l'échantillon rappelle celle des polymères obtenus en émulsion.

3) On peut encore envisager une troisième hypothèse, aussi valable que la précédente : la polymérisation se déroule effectivement au sein de la phase mésomorphe, mais le système savon-eau-polymère n'est plus en état d'équilibre thermodynamique. A la polymérisation du monomère à l'intérieur de la phase mésomorphe succédera donc l'expulsion du polymère : le système retrouve ainsi ses paramètres d'origine, correspondant au mélange binaire savon-eau. Il n'est pas possible, à la lumière de nos résultats expérimentaux, de faire la distinction entre cette hypothèse selon laquelle la polymérisation se localise dans les éléments structuraux, et la précédente, qui attribue au milieu mésomorphe le seul rôle de réserve de monomère. Seule une étude cinétique permettrait de trancher le problème.

CHAPITRE III

# ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION EN PHASES MÉSOMORPHES BINAIRES SAVON-MONOMERE

Dans les structures des savons anhydres et en particulier dans le cas de la phase "à rubans" les groupes polaires sont figés en un assemblage compact qui rappelle celui d'un cristal (cf. page13). Il en résulte que la mobilité des molécules de savon est moins grande que dans le cas des systèmes aqueux. Si on introduit un monomère dans un tel milieu mésomorphe, on peut espérer en figer la structure par polymérisation de ce monomère inclus. L'étude de ce type de polymérisation a fait l'objet de la 3e partie du présent travail.

## I. PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude de la polymérisation en phases binaires anhydres nécessite des produits parfaitement secs. Certains des savons utilisés étant fortement hygroscopiques, la préparation des mélanges et le remplissage des cuves doivent être effectués dans le minimum de temps. Les promoteurs (azoisobutyronitrile, peroxyde de benzoyle) ou inhibiteurs (hydroquinone) ont été dissous dans le monomère avant la préparation du mélange savon-monomère.

Les polymérisations du styrolène, de l'isoprène ou du méthacrylate de méthyle, ont été effectuées, selon les cas, à température élevée, dans des conditions que nous préciserons, ou à température ordinaire par simple irradiation U.V. ou en présence de photosensibilisateur (peroxyde de benzoyle). Dans certains cas le styrolène a été additionné de 10 à 20 % de divinylbenzène comme agent de réticulation. Nous avons veillé à ce que les taux de conversion soient élevés.

Les clichés de diffraction de rayons X ont été pris dans tous les cas avant et après polymérisation du monomère inclus. Cet examen des échantillons nous permet ainsi de distinguer les cas, où la réaction s'est effectivement déroulée dans la structure mésomorphe, de ceux où la polymérisation du monomère inclus conduit à la démixtion du polymère. Dans ce dernier cas, les paramètres structuraux retrouvent le plus souvent leurs valeurs relatives à la structure du savon pur. Quand la polymérisation se déroule en phase mésomorphe, sans démixtion, les paramètres structuraux gardent, à peu de chose près, les valeurs qu'ils présentaient avant la polymérisation du monomère. De légères variations peuvent cependant être dues à la contraction inhérente à la polymérisation.

### 1) Polymérisation à température élevée

D'une manière générale ce n'est qu'à des températures de 100 à 120°C que l'on observe la formation de structures liquides-cristallines dans les mé-

langes binaires savon-hydrocarbure. En dessous de ces températures il y a demixtion entre savon cristallin et liquide isotrope.

Nous avons donc pris soin d'effectuer les polymérisations à des températures comprises entre 150 et 190°C afin d'opérer dans le domaine d'existence des phases mésomorphes. Le mélange de savons de sodium ("Cadum") présente dans ces conditions une structure "à rubans". Nous avons essayé d'y introduire du styrolène, de l'isoprène et du méthacrylate de méthyle ; seuls les deux premiers monomères provoquent une augmentation notable de l'écartement des rubans.

Dans le cas des mélanges savon-styrolène, contenant 10 à 50 % de monomère, nous avons opéré en présence d'inhibiteur (hydroquinone) afin de retarder la polymérisation. Il est indispensable, en effet, que le système ait atteint son état d'équilibre avant que ne soit amorcée la polymérisation du monomère inclus. La polymérisation provoque une contraction du système sans toutefois lui restituer les paramètres de la structure de savon pur. Cependant la nécessité d'opérer à des températures élevées, imposées par les conditions d'équilibre du système, n'autorisait pas une étude systématique et reproductible. Nous avons donc cherché à opérer à des températures notablement plus basses.

2) Conditions d'existence des phases mésomorphes à température ordinaire dans les savons anhydres

On sait que la structure de la chaîne paraffinique a une grande influence sur le domaine d'existence des phases mésomorphes. Fr. Husson[30] a noté ce fait dans les systèmes aqueux ; l'état quasi-liquide des chaîne paraffiniques est une condition d'existence des systèmes mésomorphes. Or la température de "fusion" des chaînes est d'autant plus basse que la chaîne est moins réguliere. On a observé des phases mésomorphes pour l'oléate de sodium à des températures auxquelles le stéarate de sodium n'en donne point. La présence de la double liaison éthylénique constitue un facteur de désordre réduisant la tendance à la cristallisation des chaînes. De même la présence de substituants sur la chaîne paraffinique est-elle susceptible de conduire à la formation de phases mésomorphes à des températures moins élevées que pour les homologues linéaires.

Il nous a semblé probable, à priori, que ces mêmes facteurs interviennent dans le cas des savons purs. Aucun savon commercial anhydre ne présente de phase liquide-cristalline à température ordinaire. Aussi avons-nous préparé des savons à chaîne hydrocarbonée ramifiée. Nous avons constaté par ailleurs que la fixation d'un groupe encombrant sur la chaîne hydrocarbonée d'un savon, facteur de dissymétrie, entraîne un abaissement considérable de la température limite inférieure d'existence des phases mésomorphes. Cet effet apparaît de maniere frappante dans le cas des savons styryl-10 et 11 undécanoïques. A température ordinaire le styryl-10 undécanoate de potassium se trouve déjà en structure mésomorphe, tandis que l'isomère linéaire est cristallisé.

Nous avons énuméré au tableau (3) les différents savons dont nous avons disposé et que nous avons retenus pour l'étude, ainsi que les résultats qualitatifs de l'examen de leurs structures à température ordinaire, par diffraction des rayons X aux petits angles.

Tableau 3

| Savon | Structure du savon pur | Structure du mélange savon-hydrocarbure |
|---|---|---|
| Phénylstéarate de potassium | Coagel | structure à rubans |
| Phénylstéarate de sodium | Structure à rubans | inchangée |
| Phénylstéarate de calcium | Structure à cylindres | inchangée |
| PEPU K | Structure à rubans | inchangée |
| PEPU Na | Structure à rubans | inchangée |
| PEPU Ca | Structure complexe | structure à cylindres |

PEPU = p.éthylphénylundécanoate.

3) Polymérisations à température ordinaire en phase mésomorphe anhydre

L'étude des polymérisations de monomères inclus dans les phases binaires anhydres, implique que ces structures aient été identifiées et caractérisées. Nous avons donc dû effectuer pour chacun de nos savons une série d'expériences préliminaires que nous allons rapporter ici. Nous avons ainsi examiné successivement :

1) La structure liquide-cristalline du savon pur à température ordinaire.

2) La possibilité d'inclusion de monomères dans la couche paraffinique de l'édifice mésomorphe. La comparaison avec le gonflement du système par un hydrocarbure saturé s'est avérée nécessaire dans certains cas.

3) L'influence de la polymérisation des monomères inclus sur la nature du système mésomorphe et ses paramètres structuraux.

Les monomères que nous avons utilisés sont le styrolène et l'isoprène, et nous avons fait quelques essais avec le méthacrylate de méthyle. Ce dernier monomère ne convient pas en général en raison de sa trop forte polarité.

Nous avons examiné au microscope polarisant les mélanges de chacun de nos savons avec l'éthylbenzène et les monomères cités à température ordinaire. Dans la plupart des cas ces mélanges sont d'aspect homogène et présentent une forte anisotropie. Nous avons préparé ensuite des échantillons contenant des proportions croissantes d'éthylbenzène ou de monomère en vue de vérifier que les espacements caractéristiques sont fonction de la concentration du mélange en hydrocarbure (resp. Monomère). Nous avons enfin comparé les paramètres structuraux des composés binaires obtenus avant et après polymérisation des monomères inclus.

Nous allons rendre compte, dans ce qui suit, des résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les différents savons considérés, en suivant le plan indiqué ci-dessus.

## II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 1) Structure des savons purs (tableau 3)

Les savons purs étudiés présentent des phases mésomorphes aisément caractérisables. Nous avons rencontré à température ordinaire deux types de structure : la structure "à rubans" et celle "à cylindres". Seul le PEPU Ca pur présente une structure complexe qui a pu être caractérisée par son spectre de diffraction de rayons X fort riche en raies, mais dont la détermination complète est encore en cours[27]. Nous avons pourtant inclus ce savon dans notre étude car mis en présence d'hydrocarbure, il adopte une structure "à cylindres" dont le paramètre peut être déterminé.

### 2) Structure des mélanges savon-hydrocarbure et savon-monomère.

Nous allons examiner successivement le cas des savons phénylstéariques et celui des savon PEPU.

#### a) Cas des savons phénylstéariques

Tous les mélanges de savons phénylstéariques avec l'éthylbenzène présentent une forte biréfringence au microscope polarisant et sont d'aspect homogène. Les textures qu'ils présentent entre nicols croisés sont semblables à celles observées dans le cas de la phase médiane des systèmes aqueux.

Le phényl stéarate de potassium présente à température ordinaire une structure cristalline (coagel) mais l'introduction de 15 % d'éthylbenzène conduit à la formation d'une phase liquide-cristalline "à rubans". Cependant les clichés de diffraction des rayons X n'indiquent aucune variation des espacements caractéristiques en fonction de la concentration de l'hydrocarbure : il faut admettre qu'il se produit une démixtion entre le savon et l'éthylbenzène. Le phénylstéarate de potassium n'a donc pas pu être retenu pour l'étude envisagée.

Le phénylstéarate de sodium pur présente à température ordinaire une structure mésomorphe "à rubans". Les paramètres de la maille rectangulaire centrée (fig. 2) sont a = 40 Å b = 67,3 Å. L'addition de styrolène ne conduit pas à un écartement des rubans, et le seuil de démixtion entre savon et monomère doit se situer aux très basses concentrations en monomère. La figure 9 illustre cette invariance des paramètres a et b de la maille (c désigne la concentration en grammes de savon par gramme de mélange). Le phénylstéarate de sodium n'a donc pas pu être retenu pour notre étude. Nous avons examiné la possibilité d'opérer à des températures plus élevées (60 à 70°C) mais le comportement du mélange est le même qu'à température ordinaire (démixtion entre savon et hydrocarbure).

Le phénylstéarate de calcium pur adopte à température ordinaire une structure liquide-cristalline bidimensionnelle hexagonale ("à cylindres") dont le paramètre est d = 34,5 Å. L'addition d'éthylbenzène ou de styrolène au savon conduit cette fois-ci à un gonflement du système. Le domaine d'existence de la phase hexagonale s'étend dans le cas de l'éhylbenzène jusqu'à une concentration de 45 % en hydrocarbure. Le paramètre de la structure croît en fonction de la teneur en styrolène et atteint 42 Å au maximum du gonflement

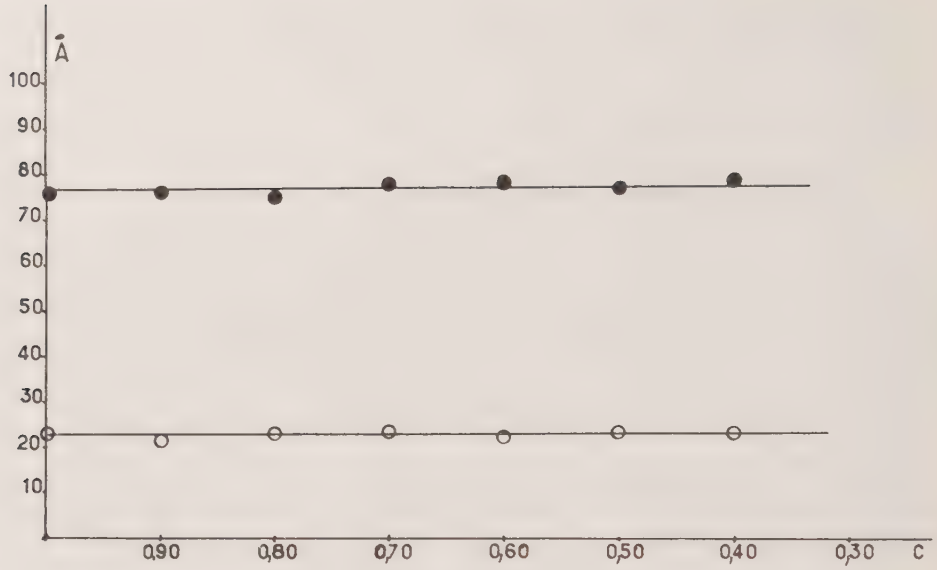



Fig. 9 - Système binaire Phénylstéarate de sodium-styrolène.
Valeurs des paramètres structuraux a(●) et b(○) de la phase à rubans en fonction de la concentration c à 22°C

(fig. 10). Au-delà de 45 % d'hydrocarbure apparaît un domaine micellaire. Le comportement des mélanges savon-éthylbenzène et savon-styrolène est quasi-identique.

Les mélanges phénylstéarate de calcium-méthacrylate de méthyle présentent au microscope polarisant une forte biréfringence et semblent homogènes. La diffraction des rayons X montre que la structure hexagonale est conservée jusqu'à une concentration d'environ c = 0,50 ; cependant les espacements ne varient que très légèrement en fonction de la concentration. En dépit de leur apparente homogénéité on ne peut donc écarter l'hypothèse d'une démixtion ; il n'a pas été possible de déterminer où se localise le monomère. Nous avons néanmoins étudié, dans la suite, le comportement de ces mélanges quand on y provoque la polymérisation du monomère.

b) Cas des savons p.éthylphénylundécanoïques

Les savons PEPU K et PEPU Na présentent tous deux à l'état pur un même type de structure mésomorphe à maille rectangulaire centrée (structure "à rubans"). D'aspect et de consistance homogènes, les mélanges savon-éthylbenzène et savon-styrolène présentent au microscope polarisant entre nicols croisés les textures déjà observées dans le cas des savons phénylstéariques. Comme précédemment, nous avons étudié la variation des paramètres structuraux des mélanges en fonction de leur teneur en éthylbenzène ou en styrolène.

La variation des paramètres du système PEPU K-hydrocarbure(éthylbenzène, styrolène) en fonction de la concentration c, est représentée sur la figure 11. L'augmentation régulière du paramètre a avec la teneur en hydrocarbure, démontre que ce dernier est incorporé dans la structure et la di-

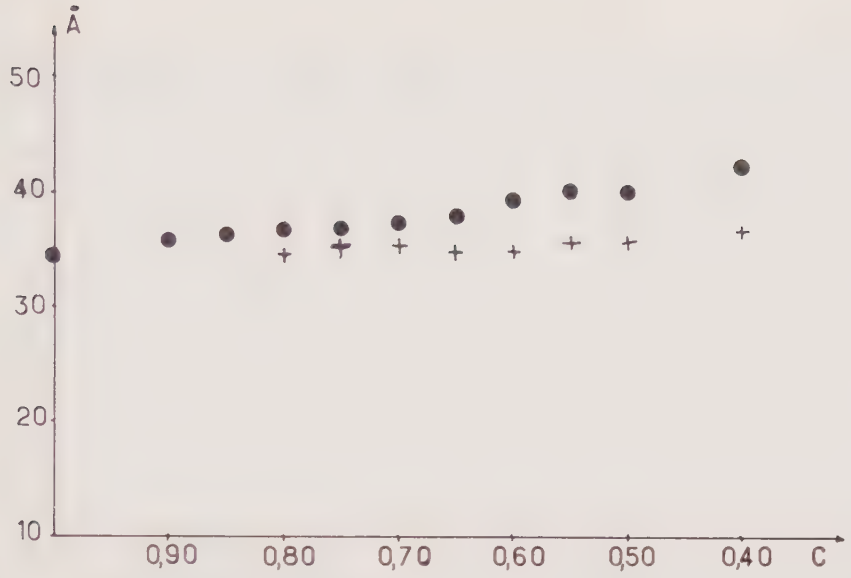



Fig. 10 - Système binaire phénylstéarate de calcium-styrolene
Variation, en fonction de la concentration c, du paramètre a de la structure hexagonale à 22°C
• avant polymérisation + après polymérisation
Le polymère est expulsé de la phase

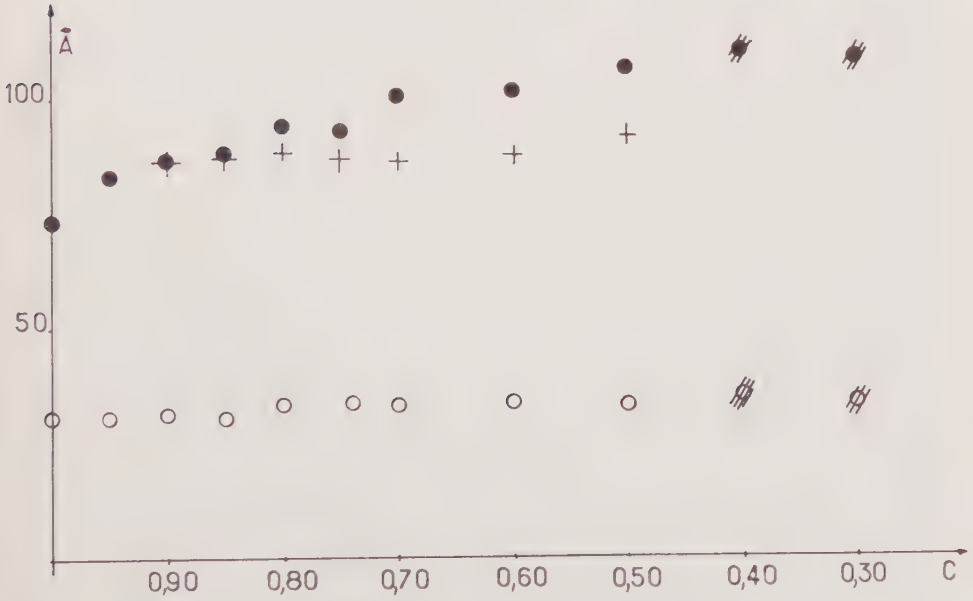



Fig. 11 - Système p. éthylphénylundécanoate de potassium-styrolène
Variation en fonction de la concentration c, des paramètres structuraux a et b de la phase à rubans à 22°C

• paramètre a avant polymérisation ○ paramètre b
+ paramètre a après polymérisation /// points correspondant à des raies de diffraction floues

late. Quand la teneur en hydrocarbure dépasse 50 % (c < 0,50), la structure mésomorphe commence à se désorganiser, ainsi qu'en témoignent les raies de diffraction qui deviennent de plus en plus floues. Le PEPU K semble donc convenir pour notre étude entre c = 0,50 et c = 1.

Les mélanges PEPU K-isoprène n'ont pas été étudiés systématiquement. L'isoprène étant volatile, il est difficile d'obtenir des mélanges bien définis. On observe cependant une nette dilatation de la maille. Dans le cas du système binaire PEPU K-méthacrylate de méthyle, aucune variation des paramètres du système en fonction de la teneur en monomère n'est décelable. Il y a donc démixtion entre le monomère et le savon, quelles qu'en soient les proportions.

Le cas du PEPU Na est analogue au précendent (fig. 12). La structure est identique et la dilatation du système se manifeste comme dans le cas du savon de potassium. Cependant quand la teneur en hydrocarbure dépasse 20 % (c < 0,80) les raies de diffraction deviennent faibles et s'élargissent. On observe en même temps l'apparition d'une nouvelle raie de diffraction qui correspond vraisemblablement à la formation d'une nouvelle phase. L'étude de la polymérisation du monomère inclus dans la structure de PEPU Na devra tenir compte de ce fait et nous nous limiterons au domaine de concentrations compris entre c = 0,80 et c = 1.

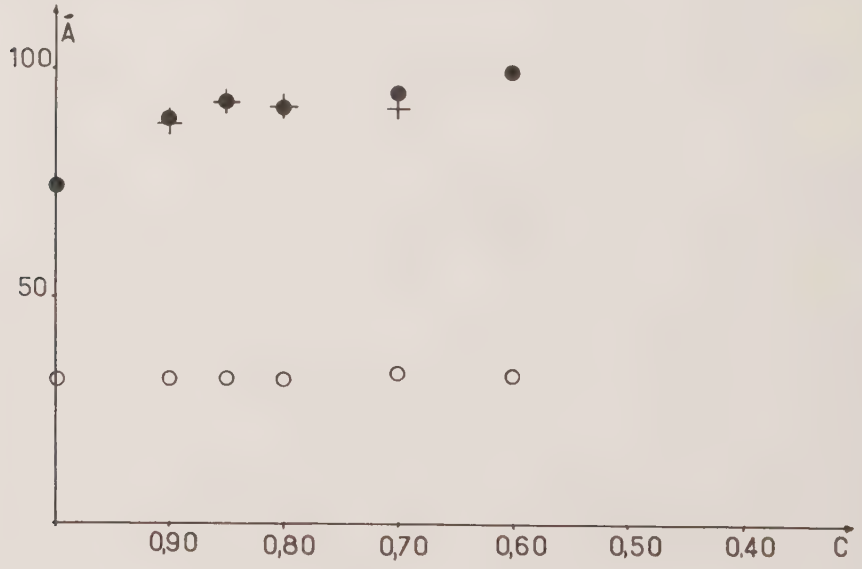



Fig. 12 - Système p.éthylphénylundécanoate de sodium-styrolène
Variation en fonction de la concentration c des paramètres structuraux a et b de la phase à rubans à 22°C
+ paramètre a après polymérisation
# paramètre a avant polymérisation
o paramètre b

Le PEPU Ca présente à l'état pur une structure non déterminée encore, mais quand on le mélange avec 5 % d'hydrocarbure, une phase entièrement différente apparaît. Il s'agit d'une structure "à cylindres" à raies de diffraction floues. Les mélanges contenant 20 % à 40 % d'hydrocarbure (c = 0,60) présentent toujours les raies caractéristiques du système "à cylindres", mais elles sont plus fines. Pour les concentrations en monomère supérieures à 50 %

nous avons trouvé les bandes habituelles de la phase micellaire. Le PEPU Ca peut donc être retenu lui-aussi pour les études de polymérisation en phase mésomorphe de c = 0,60 à c = 0,95.

L'addition de méthacrylate de méthyle à ce savon entraîne la disparition de la phase caractéristique du savon pur avec formation également, d'une phase à cylindres. Le comportement du mélange est alors analogue à celui, déjà cité, du système phénylstéarate de calcium-méthacrylate de méthyle.

3) Etude de la polymérisation

L'étude structurale préliminaire des systèmes savon-hydrocarbure (resp. monomère) nous conduit à retenir les savons suivants, que nous avons classés selon le type de structure qu'ils présentent dans ces mélanges binaires :

Structure à cylindres { phénylstéarate de calcium
PEPU Ca

Structure à rubans { PEPU K
PEPU Na

a) Polymérisation dans la phase à cylindres

Tous les mélanges des savons de calcium avec le styrolène, transparents et bien homogènes au départ, deviennent troubles au fur et à mesure que se déroule la polymérisation. L'examen aux rayons X des échantillons, avant et après polymérisation, montre que l'organisation mésomorphe est affectée par cette réaction : les raies de diffraction deviennent assez floues. Il en résulte que la précision des mesures n'est pas très bonne. Pourtant, la contraction du système apparaît de façon très nette. Dans le cas du système phénylstéarate de calcium-styrolène le paramètre de la maille reprend à peu près la valeur qu'il présentait dans le savon pur. On observe donc l'expulsion du polymère hors de la structure mésomorphe au fur et à mesure que progresse la polymérisation. Sur la figure 10 nous avons indiqué par des croix les valeurs des paramètres obtenus après la polymérisation pour le système phénylstéarate de calcium-styrolène. Les comportements du phénylstéarate de calcium et du PEPU Ca sont comparables : dans les deux cas les valeurs des paramètres après polymérisation sont toujours notablement inférieures à celles relatives au mélange initial. Toutefois, dans le cas du PEPU Ca, l'exploitation des clichés devient hasardeuse pour c < 0,80, l'incertidude sur la détermination des espacements étant par trop importante. Il n'est pas possible de comparer les paramètres obtenus avec celui de la phase à cylindres à la limite de son domaine d'existence (c = 0,95). Une chose est certaine : nous n'avons jamais retrouvé, après polymérisation, la structure caractéristique du PEPU Ca pur. Une faible fraction de polymère est donc probablement maintenue dans le système et empêche ainsi le changement de phase.

Dans le cas des mélanges de ces savons de calcium avec le méthacrylate de méthyle, la polymérisation du monomère ne détruit pas la limpidité et l'homogénéité des échantillons et les pastilles polymérisées présentent la même biréfringence élevée que le mélange initial. Pourtant l'étude aux rayons X n'a pas permis d'analyser de façon certaine le phénomène, les variations observées étant trop faibles par rapport à la précision des mesures. Il semble qu'il se produise une faible contraction du système pendant la polymérisation, mais les espacements observés dépendant encore légèrement de la concentration en polymère. Pour que l'on puisse expliquer le phénomène, il faudrait d'abord que soit mieux connu le problème de la localisation de liquides polaires dans les édifices mésomorphes.

b) Polymérisation dans la phase à rubans

Nous avons effectué la polymérisation dans les structures binaires PEPU K-styrolène et PEPU Na-styrolène, en tenant compte des limites du domaine de stabilité de la phase rectangulaire centrée qui sont, rappelons-le, comprises entre c = 0,50 et c = 1 pour le PEPU K, et entre c = 0,80 et c = 1 pour le PEPU Na. Mais pour les échantillons PEPU K-styrolène polymérisés, il convient de distinguer deux domaines de concentration. En effet, quand la teneur en monomère est au départ supérieure à 20 % environ (c < 0,80), on retrouve après polymérisation, un seul type de cliché qui traduit la présence de 20 % de polystyrolène au sein de la structure mésomorphe (fig. 11). L'excès de polymère a donc été expulsé de la phase. Les échantillons deviennent d'autant plus troubles que leur teneur en monomère (resp. polymère) augmente. Dans le domaine compris entre c = 0,80 et C = 1, le comportement des mélanges du styrolène avec les deux savons PEPU K et PEPU Na (fig. 12) est analogue : le polymère reste engagé dans la structure. Les échantillons polymérisés demeurent homogènes et transparents et gardent leurs propriétés d'anisotropie. Notons que les paramètres de la maille de ces systèmes polymérisés, au maximum de leur gonflement sont :

a = 87 Å b = 31,4 Å pour le PEPU K-styrolène

a = 90,8 Å b = 31,6 Å pour le PEPU Na-styrolène

Nous avons effectué la polymérisation de l'isoprène au sein de l'édifice mésomorphe du PEPU K, mais nous n'avons pu réaliser ici une étude systématique. Nos essais ont cependant mis en évidence que le polyisoprène reste également engagé dans la phase liquide-cristalline. Le spectre d'absorption I.R. fait apparaître la présence d'enchaînements de type 1-2, 3-4 et 1-4 trans.

4) Etude des polystyrolènes obtenus

Nous venons de voir que dans le cas des structures à rubans, le styrolène se polymérise dans l'édifice mésomorphe sans altérer celui-ci. Nous avons donc cherché à isoler ces polymères et à les étudier. Les polystyrolènes ont été préparés dans les systèmes binaires du PEPU K et du PEPU Na contenant aux maximum 20 % de monomère, additionné de réticulant (divinylbenzène). L'élimination du savon a été effectuée comme dans le cas des systèmes aqueux, mais elle s'est révélée plus difficile ici.

Le polymère pur se présente sous la forme d'une poudre blanche. Il est insoluble et infusible par suite de la réticulation. On peut cependant le faire gonfler à l'aide de différents solvants, ce en quoi son comportement ne diffère pas de celui d'un polystyrolène réticulé préparé par les voies classiques. Le spectre d'absorption I.R. du polymère est identique à celui d'un polystyrolène amorphe.

Nous avons cherché à savoir si le polymère avait gardé un "souvenir" du milieu anisotrope dans lequel s'était effectuée sa polymérisation. L'examen au microscope polarisant des particules isolés de polymère extrait montre que celles-ci sont fortement biréfringentes. Quand le produit est légèrement gonflé, notamment par des liquides d'indice élevé, comme l'acide dichloracétique, l'aspect du gel, observé entre nicols croisés, rappelle beaucoup celui d'un mélange mésomorphe. Notons qu'un polystyrolène réticulé par du divinylbenzène ne présente normalement aucune anisotropie optique spontanée, même à l'état gonflé.

La biréfringence spontanée peut être due à une organisation provenant du milieu réactionnel. Après l'extraction du savon, les particules de polymère contiennent des cavités qui gardent l'orientation parallèle que présentaient initialement les rubans de savon. Puisque les indices de réfraction de l'air et du polystyrolène sont très différents, un tel milieu peut présenter une biréfringence optique. Cette biréfringence de forme pourrait donc être l'indice d'un "souvenir" que garderait le polymère du milieu réactionnel dans lequel il s'était formé.

Mais il se peut aussi que l'anisotropie optique du polymère provienne d'une tension des chaînes de polymère provoquée par la séparation du savon qui constituait le support du système. Ces tensions peuvent créer des domaines dans lesquels les chaînes étirées sont orientées ; le phénomène serait alors semblable à celui qu'on observe sur un film de polystyrolène étiré. On sait qu'une telle biréfringence disparaît quand on chauffe le polymère jusqu'à sa température de transition, soit aux environs de 110°C. Effectivement par chauffage la biréfringence de nos échantillons diminue, puis disparaît vers 115°C. Elle ne réapparaît pas quand on laisse l'échantillon se refroidir. Pourtant, si on ajoute ensuite une faible quantité d'acide dichloracétique, on observe à nouveau la formation de plages biréfringentes. Ces essais ne permettent pas d'exclure la première hypothèse : le chauffage, en provoquant le "ramollissement" du polymère, peut en effet entraîner la destruction des cavités et par conséquent la disparition de la biréfringence de forme. Le fait que l'addition d'acide dichloracétique ramène partiellement la biréfringence, est d'ailleurs en faveur de la première hypothèse.

Les résultats de cette étude optique ne nous autorisent donc pas à établir une distinction entre la biréfringence de forme et la biréfringence de tension.

La diffraction des rayons X par les échantillons de polymère pur, et par ceux du polymère en présence d'acide dichloracétique, ne donne naissance à aucune raie. On décèle en revanche sur les clichés de diffraction une très forte diffusion centrale. Celle-ci semble indiquer une porosité notable des particules de polymère due probablement aux vides laissés par le savon, après son extraction, dans la masse du polymère réticulé.

Les principaux résultats concernant la polymérisation en système mésomorphe binaire peuvent se résumer ainsi.

1) Après avoir constaté, au cours de quelques expériences de polymérisation en structure mésomorphe à température élevée, qu'une étude systématique dans ces conditions n'est pas réalisable, nous avons utilisé des savons qui permettent d'opérer à température ordinaire.

2) Nous avons passé en revue six savons dont les structures mésomorphes à température ordinaire, à l'état pur comme en phase binaire hydrocarbonée, ont pu être identifiées à des structures déjà connues. Dans le tableau (4) nous avons résumé les principaux résultats de l'étude du "gonflement" de ces structures par l'éthylbenzène ou par différents monomères ainsi que de l'influence de la polymérisation sur ces phases mésomorphes binaires.

3) La polymérisation des monomères inclus dans les phases liquides cristallines binaires conduit dans certains cas à l'expulsion du polymère formé. La structure retrouve ses paramètres d'origine. Dans d'autres cas, cependant, la polymérisation se déroule au sein même de la phase mésomorphe dont les paramètres demeurent inchangés : on pouvait donc espérer que la structure se trouverait figée par la polymérisation en son sein. Les polystyrolènes réticulés ainsi obtenus sont biréfringents mais il n'a pas été possible d'y mettre

en évidence une organisation correspondant à celle de la phase mésomorphe où la polymérisation s'était déroulée. Les résultats que nous avons obtenus appellent quelques remarques.

1) Si l'on considère tout d'abord la solubilité de l'éthylbenzène ou du styrolène dans les milieux mésomorphes constitués par les divers savons que nous avons étudiés, on constate que celle-ci dépend pour une large part de la nature du savon. Ainsi le phénylstéarate de sodium et de potassium ne dissolvent que peu d'hydrocarbure alors que le PEPU Na et le PEPU K en dissolvent des quantités importantes. Ce phénomène nous semble lié à une propriété connue des phases binaires savon-hydrocarbure. Skoulios[29] a en effet signalé que c'est l'état "liquide" des chaînes paraffiniques qui conditionne le pouvoir solubilisant du savon. Celui-ci acceptera donc d'autant plus de solvant organique (ou de monomère) que l'état de désordre des chaînes paraffiniques est plus grand.

La cristallisation des chaînes phényl-10 stéariques est rendue difficile par la présence d'un noyau benzénique. Mais dans le cas des savons de sodium et de potassium cet élément de désordre n'est pas suffisant et à température ordinaire ils se trouvent encore très proches de l'état cristallin. Le pouvoir solubilisant de la partie paraffinique reste donc très faible et le seuil de démixtion entre savon et hydrocarbure se situe à des concentrations peu élevées en hydrocarbure.

Dans le cas des savons PEPU K et PEPU Na par contre, l'état de désordre des chaînes dû à la présence du groupe p. éthylphényl en position 10 est plus marqué. Leur pouvoir solubilisant est donc plus élevé, d'où la possibilité de "gonfler" le système sans que soit provoquée la démixtion entre savon et hydrocarbure.

2) Examinons maintenant l'influence de la polymérisation sur les phases mésomorphes binaires. Nous considérons comme résultats positifs ceux où le polymère formé reste inclus dans le système. C'est notamment le cas des polymérisations en phase à rubans (PEPU K et PEPU Na-styrolène) quand la teneur en monomère reste inférieure à 20 %. Il y a une limite de saturation du système en polymère, limite qui est distincte et en général inférieure au taux de saturation du mélange en monomère.

Dans le cas des phases à cylindres (phénylstéarate de calcium, PEPU Ca), par contre, bien que le "gonflement" de la structure par le monomère soit net, le taux de saturation en polymère tombe à zéro, d'où démixtion totale savon-polymère.

Tableau 4

| Savon | Structure et paramètres | Solvant ou monomère | Structure du mélange | Gonflement | Taux de solvant à la limite de démixtion | Paramètres du système après polymérisation |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Phényl-stéarate de potass. | coagel | E.B. | rect. centré | 0 | - | - |
| | | styrolène | rect. centré | 0 | - | - |
| Phényl-stéarate de sodium | rectangulaire centré<br>a = 40 Å<br>a = 67,3 Å | E.B. | rect. centré | 0 | - | - |
| | | styrolène | rect. centré | 0 | - | - |
| Phényl-stéarate de calc. | hexagonal<br>a = 34,5 Å | E.B. | hexagonal | + | 45 % | - |
| | | styrolène | hexagonal | + | 50 % | savon pur |
| PEPU K | rectangulaire centré<br>a = 73,3 Å<br>b = 31,4 Å | MMA | hexagonal | faible | 50 % | voisin du savon pur |
| | | E.B. | rect. centré | + | 50 % | - |
| | | isoprène | rect. centré | + | - | a = 85,5 Å b = 31,8 Å |
| | | styrolène | rect. centré | + | 50 % | b = 85, Å b = 3, Å |
| | | MMA | rect. centré | 0 | - | - |
| PEPU Na | rect. centré<br>a = 74,4 Å<br>b = 32,0 Å | styrolène | rect. centré | + | 20 % | a = 90,8 Å b = 31,6 Å |
| PEPU Ca | - | styrolène | hexagonal | + | 40 % | savon pur |
| | | MMA | hexagonal | 0 | - | - |

E.B éthylbenzène

MMA méthacrylate de méthyle

PEPU p.éthylphénylundécanoate

rect. centré : rectangulaire centré (phase à rubans)

## CHAPITRE IV

# POLYMÉRISATION DE SAVONS VINYLIQUES EN PHASES MÉSOMORPHES

Dans le présent chapitre nous étudierons la polymérisation de monomères qui sont en même temps des savons. Leurs molécules sont constituées d'une partie polaire carboxylique et d'une partie hydrocarbonée portant un groupe éthylénique ou vinylique polymérisable. Ces molécules sont susceptibles de s'organiser en structures liquides-cristallines.

La polymérisation de savons vinyliques engagés dans une structure mésomorphe peut être comparée à celle de monomères figés dans leur état cristallin. Elle en diffère cependant sur deux points : l'organisation des molécules de savon-monomère dans la structure mésomorphe est bidimensionnelle ; d'autre part les chaînes hydrocarbonées, portant les groupes polymérisables, y sont quasi-liquides.

Ici encore notre but est d'obtenir des polymères "organisés" dans lesquels une structure mésomorphe initiale se trouve figée par polymérisation. Mais les caractères de "générateur de phase" et de monomère étant réunis en une seule molécule nos chances de réussite paraissent supérieures à ce qu'elles étaient dans les cas précédents.

## I. PARTIE EXPERIMENTALE

### 1) Essais de polymérisation en phase mésomorphe des undécylénates de sodium et de potassium

La polymérisation de ces savons insaturés en phase mésomorphe aqueuse, s'est avérée impossible. L'élévation de la température, l'addition de promoteurs, l'irradiation U.V. en présence de photosensibilisateur, se sont révélés inefficaces.

En revanche le savon pur anhydre, qui présente une structure à rubans aux alentours de 280°C, se polymérise par action de peroxyde de ditertiobutyle, à cette température, en tube scellé. Après 12 jours de polymérisation la réaction est arrêtée et on constate que la structure à rubans est conservée même à température ordinaire. Nous avons traité ces polysavons par l'acide chlorhydrique et nous avons déterminé ensuite les masses moléculaires moyennes des polyacides obtenus par diffusion de la lumière dans la butanone. Les masses moyennes ne dépassaient pas 16 000 à 17 000. D'autre part il n'a pas été possible de réticuler le polysavon dans la phase mésomorphe.

Ces expériences nous ont donc montré la nécessité d'utiliser des savons-monomères dont le groupe polymérisable soit plus réactif. Nous avons ainsi fixé notre choix sur les savons dérivant des deux acides isomères suivants : les acides styryl-10 et styryl-11 undécanoïques. Leur préparation ainsi que celle de leurs sels, a été décrite au premier chapitre.

2) Polymérisation des savons styryl-10 et styryl-11 undécanoïques en phase mésomorphe

Nous étudierons d'abord la polymérisation de ces savons vinyliques en phase mésomorphe binaire aqueuse, pour traiter ensuite brièvement, à la fin de ce chapitre de leur polymérisation en phase mésomorphe anhydre. Dans chacun des cas nous avons envisagé successivement :

a) La détermination de la structure des phases mésomorphes présentées par ces savons et l'étude de leurs domaines d'existence respectifs.

b) La polymérisation des savons vinyliques en phase mésomorphe et ses répercussions sur l'organisation du milieu.

c) L'étude de la stabilité des polymères "organisés" obtenus.

## II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### *A. Etude des phases liquides-cristallines des savons styryl-10 et styryl-11 undécanoïques*

Notre étude a porté sur les quatres savons suivants :

- les styryl-11 undécanoates de sodium et de potassium
- le styryl-10 undécanoate de potassium
- le styryl-10 undécanoate de calcium

Pour chacun de ces savons nous avons identifié des phases liquides-cristallines, déterminé leurs paramètres de structure, et évalué leurs domaines d'existence respectifs dans les diagrammes des phases correspondants.

1) Styryl-11 undécanoate de sodium

Dans les mélanges binaires styryl-11 undécanoate de sodium-eau, les chaînes hydrocarbonées sont cristallisées et rigides en dessous de 107°C (domaine du coagel). A cette température les chaînes "fondent" et prennent la configuration désordonnée caractéristique des structures liquides-cristallines. C'est effectivement au-dessus de cette température que l'on observe les phases mésomorphes dans presque toute l'étendue du diagramme savon-eau. Ces recherches ont dû être effectuées en présence d'hydroquinone, afin que soit empêchée la polymérisation du savon vinylique par les rayons X au cours de l'exposition.

Nous avons choisi la température de 117°C pour l'étude du diagramme d'équilibre des phases savon-eau. Les deux structures de type lisse et de type médian ont pu être observées. Les domaines d'existence de ces deux phases sont séparés par une zone intermédiaire située aux environs de c = 0,65 (c désignant la concentration en grammes de savon par gramme de mélange).

Le domaine d'existence de la phase médiane s'étend de c =0,38 à c = 0,60. Dans tout cet intervalle de concentration le diamètre des cylindres reste constant et égal à 36 Å et la surface spécifique moyenne, constante également, est de 57 Å .

La phase lisse a été étudiée dans le domaine de concentration de c = 0,71 à c = 0,82. Quand la concentration en savon augmente, l'épaisseur du feuillet d'eau diminue, celle du feuillet de savon croît de 24 Å à 29 Å et la surface spécifique décroît de 39 Å à 34 Å .

Nous retrouvons donc le comportement habituel des savons de sodium (cf description des phases, page 11).

Les groupes styryl sont répartis au hasard dans le milieu hydrocarboné, quasi-liquide. Sur la figure 13 nous avons représenté la variation des dimensions de structure des phases médiane et lisse en fonction de la concentration c. Signalons que si c croît au-delà de 0,85, la structure lisse fait place à un coagel.

Le savon de sodium anhydre présente, à haute température (> 160°C) une structure à rubans. Les chaînes hydrocarbonées, à l'état désordonné, remplissent l'espace entre les rubans polaires. A 198°C les paramètres du réseau rectangulaire centré sont les suivants : a = 71,6 Å ; b = 37,7 Å. A cette température la présence d'un inhibiteur (quinhydrone) ne permet plus d'éviter un début de polymérisation du savon vinylique durant le temps de pose aux rayons X.

2) Styryl-11 undécanoate de potassium

D'une manière générale les savons de potassium forment des phases mésomorphes à des températures moins élevées que leurs homologues sodiques : un mélange savon de potassium-eau est déjà mésomorphe à une température à laquelle un mélange, de concentration équivalente, de son homologue sodique avec l'eau est encore en coagel.

Nous avons étudié le système binaire aqueux à 70°C en fonction de sa concentration en savon. Une seule structure liquide cristalline, le médian, se manifeste ici, dans un domaine de concentrations allant de c = 0,35 à c = 0,70. Pour c > 0,70 il se produit une démixtion entre la phase médiane et le coagel.

3) Styryl-10 undécanoate de potassium

Pour pouvoir effectuer des polymérisations en phase mésomorphe à température ordinaire, nous avons utilisé le styryl-10 undécanoate de potassium. La non-linéarité de la chaîne hydrocarbonée de ce savon, ainsi que l'ion potassium, favorisent en effet l'abaissement de la température d'équilibre des phases.

Nous avons d'abord étudié le comportement du système savon-eau à 22°C. Les clichés caractéristiques de la phase médiane peuvent être obtenus dans un intervalle de concentration allant de c = 0,30 à c = 0,56 ; la phase lisse se situe entre c = 0,62 et c = 0,90. Les deux domaines sont séparés par une zone intermédiaire étroite que nous n'avons pas étudiée. Dans la figure 14 nous avons porté les variations des différents paramètres structuraux en fonction de la concentration en savon. Il apparaît donc que le styryl 10 undécanoate de potassium se comporte comme la plupart des autres savons polaires.

Le savon de potassium anhydre présente à température ordinaire une structure à rubans. Les paramètres de la maille rectangulaire centrée sont a = 83,6 Å, b = 33,1 Å.

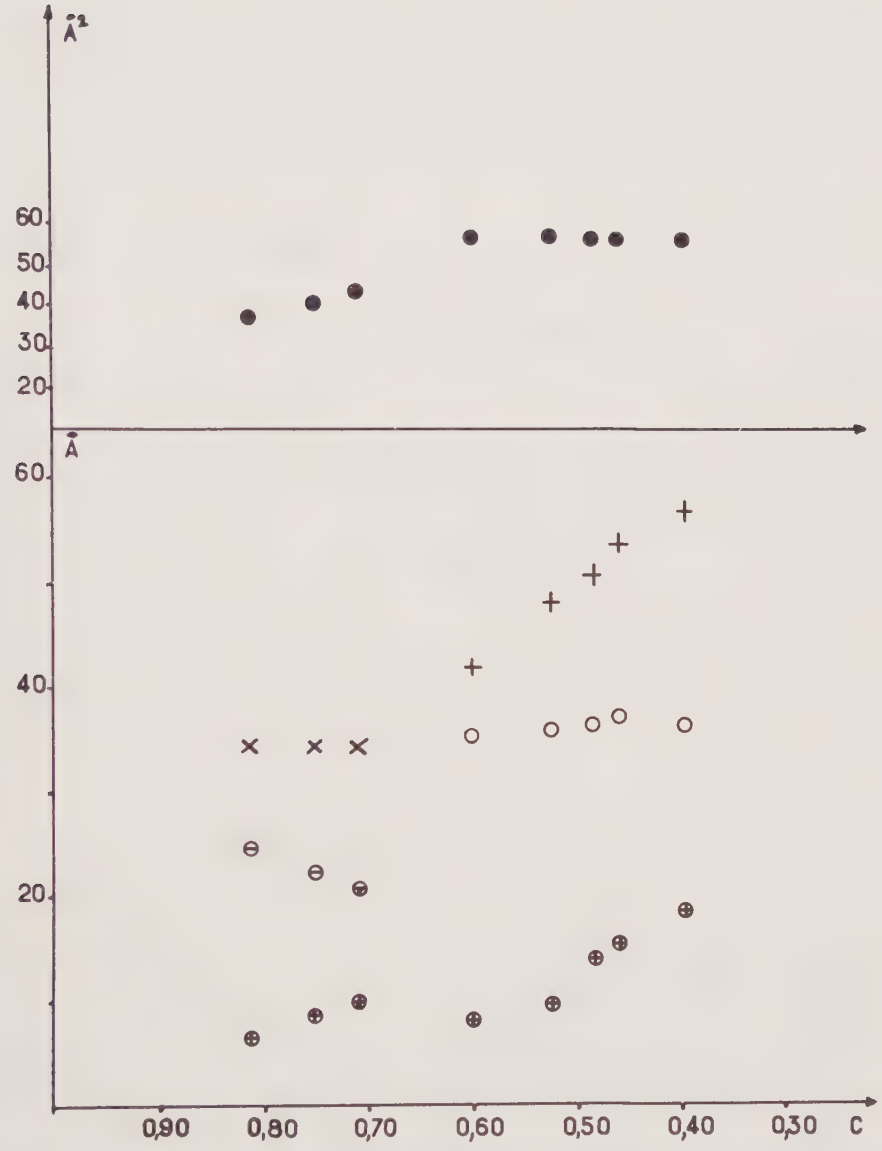



Fig. 13 - Système styryl-11 undécanoate de sodium-eau à 117°C
Variation des dimensions des éléments de structure des phases médiane et lisse en fonction de la concentration c
Phase médiane : + distance entre cylindres d
o diamètre des cylindres de savon $d_a$
Phase lisse : x équidistance entre feuillets d
o épaisseur des feuillets de savon $d_a$
o épaisseur des couches d'eau $d_w$
o surface disponible en moyenne par groupe polaire à l'interface savon-eau S

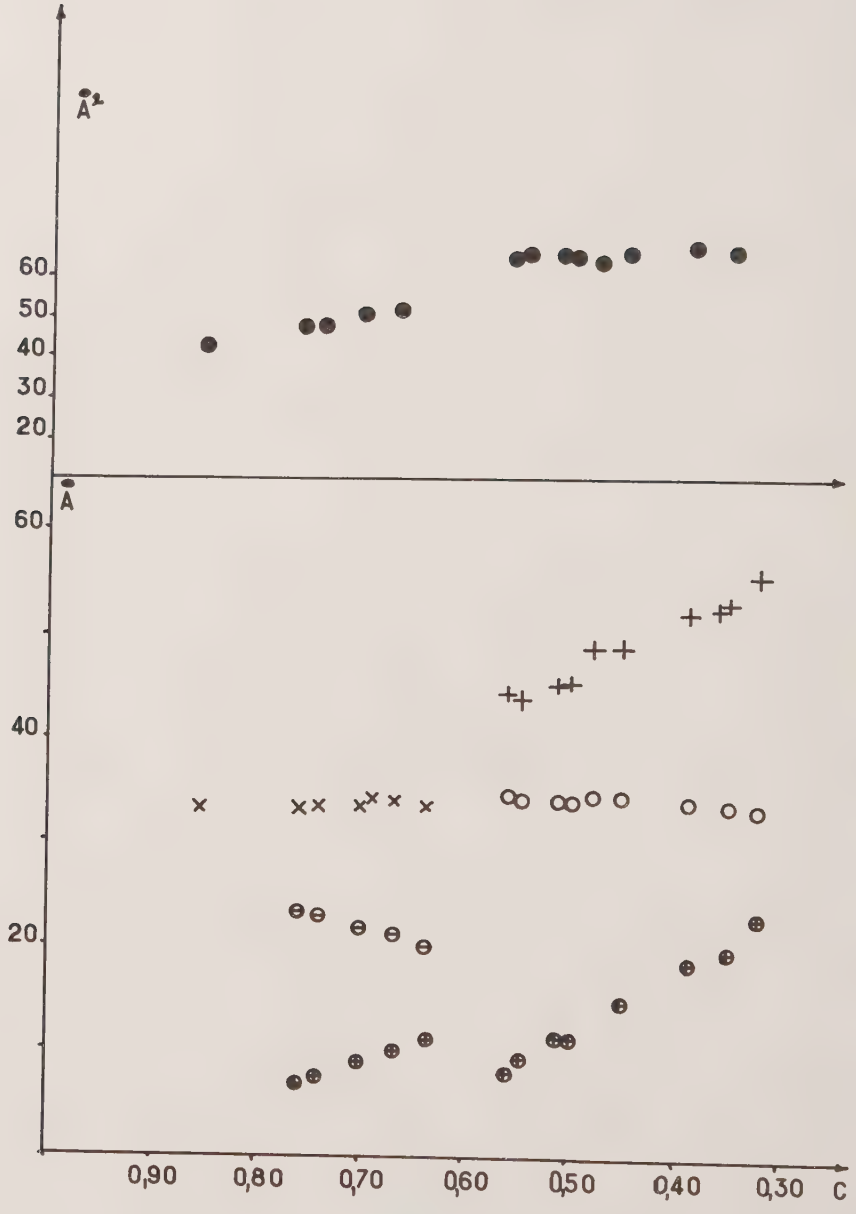



Fig. 14 - Système styryl-10 undécanoate de potassium-eau à 22°C
Variation des dimensions des éléments de structure des phases médiane et lisse (symboles cf. Fig. 13)

4) Le sytyryl-10 undécanoate de calcium

Le diagramme de rayons X du savon pur présente les raies caractéristiques de la structure à cylindres. L'introduction d'un hydrocarbure dans la partie paraffinique facilite l'organisation de la phase mésomorphe. L'addition au savon de quantités croissantes de divinylbenzène entraîne une variation du paramètre d, qui passe de 29,8 Å pour le savon pur à 34 Å pour le mélange contenant 20 % de hydrocarbure. Au-delà de cette concentration les raies de diffraction deviennent floues.

*B. Polymérisation des savons styryl-10 et styryl-11 undécanoïques*

Après avoir ainsi délimité les domaines d'existence des phases, nous pouvons aborder l'étude de leur évolution, quand on y provoque la polymérisation du savon vinylique.

Tout comme dans les études antérieures nous avons effectué les polymérisations dans les cellules porte-échantillon étanches. Le savon vinylique, dont le groupement polymérisable rappelle celui du styrolène, se polymérise avec facilité. Comme nous nous étions proposé, dans cette étude, de figer la structure mésomorphe, nous avons cherché à réticuler le polymère dans la phase, ce qui a été effectué par copolymérisation du savon avec de faibles quantités de divinylbenzène (1 mol pour 70 à 100 mol de savon-vinylique). Le peroxyde de ditertiobutyle, utilisé ici comme promoteur (ou photosensibilisateur) est très peu soluble dans l'eau. Il est donc solubilisé par les chaînes hydrocarbonées du savon dans la structure mésomorphe. Les polymérisations à température ordinaire ont été initiées par irradiation U.V. Dans tous les essais les polymérisations ont été poussées à des taux de conversion élevés.

1) Styryl-11 undécanoate de sodium

Cas de la phase lisse

a) Polymérisation

Dans le cas de la phase lisse, nous avons opéré à la concentration c = 0,70 et à la température de 117°C.

L'étude des échantillons par diffraction des rayons X au cours de la polymérisation, indique que la structure de la phase mésomorphe n'est pas altérée par la réaction. Cependant la polymérisation s'accompagne d'une petite dilatation des feuillets hydrocarbonés. Celle-ci peut être due à la diminution de polarité des chaînes hydrocarbonées lors de la polymérisation. On a constaté un phénomène analogue en comparant l'épaisseur des feuillets hydrocarbonés dans des mélanges de même concentration, oléate de sodium-eau et stéarate de sodium-eau[5].

La vitesse de la réaction de polymérisation a une influence sur l'organisation du milieu mésomorphe. Si elle est grande, les raies de diffraction deviennent moins fines ce qui est l'indice d'une moins bonne organisation. Ceci nous a obligé à réduire la proportion de promoteur à moins de 0,5 % mol. Pour obtenir néanmoins des taux de conversion élevés, nous avons dû prolonger les durées de polymérisation (cinq jours à 117°C).

Si, après polymérisation, les échantillons sont ramenés à la température ordinaire, les polymères, réticulés ou non, conservent leur structure lamellaire initiale, alors que dans les mêmes conditions, le savon-monomère se trouve sous la forme d'un coagel.

Les spectres d'absorption I.R. du polymère obtenu indiquent la disparition totale des bandes vinyliques au voisinage de 10 $\mu$. Les bandes caractéristiques des chaînes paraffiniques sont localisées dans la région du spectre comprise entre 6 $\mu$ et 9 $\mu$. Alors que le monomère cristallisé présente dans ce domaine un spectre très riche en pics d'absorption (caractéristiques d'une paraffine cristallisée), il ne subiste dans le polysavon que quelques bandes larges. Ceci confirme la structure amorphe des chaînes paraffiniques du polymère.

Nous pouvons conclure de ces expériences que la polymérisation du savon-monomère dans les conditions décrites n'affecte pas la structure mésomorphe. Elle donne naissance à un polymère "organisé", stable dans un domaine de température ou le mélange mésomorphe monomère-eau ne l'est pas.

b) Comportement, en présence d'eau, des polymères réticulés et linéaires préparés en phase lisse et en milieu amorphe

Il nous a paru intéressant de comparer entre eux des polysavons préparés en phase mésomorphe -en présence ou en absence de réticulant- et d'établir un parallèle avec d'autres échantillons, obtenus par salification du polyacide correspondant, polymérisé en masse. La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X se révèle instructive, et elle peut être complétée par une étude structurale des polysavons en fonction de leur teneur en eau.

Nous avons préparé d'une part un polymère linéaire (I) d'autre part un polysavon réticulé (II) à partir du savon-vinylique engagé dans la structure lamellaire. Pour éliminer les traces de monomère non-polymérisé, nous avons lavé le polysavon réticulé (II) avec du méthanol chaud. Le polymère (I) a été étudié sans traitement préalable.

Deux autres polymères, l'un linéaire (III) l'autre réticulé (IV) ont été obtenus par polymérisation de l'acide styrylundécanoïque, en tube scellé sous azote, à 117°C en présense de peroxyde de ditertiobutyle. Les polysavons ont été préparés, à partir des polyacides, par action de la soude en milieu méthanolique. Dans le cas du polyacide réticulé, il s'est avéré nécessaire d'agiter pendant 12 heures le mélange de soude méthanolique avec le polymère. La soude en excès a été éliminée par du méthanol et de l'eau. Les polysavons (I) et (II) obtenus en phase lamellaire se présentent tous les deux, à l'état sec, sous forme de résines légèrement colorées en jaune, dures et cassantes. Au microscope polarisant, entre nicols croisés, ils présentent une forte biréfringence. L'examen aux rayons X des échantillons de polysavons indique que, même à l'état anhydre, leur structure reste de type lamellaire, mais elle est mieux conservée dans le cas du polymère réticulé (II). Par contre, les clichés de diffraction relatifs aux polysavons anhydres (III) et (IV) obtenus à partir du polyacide correspondant ne présentent que des bandes très floues.

Nous avons ensuite étudié le comportement de ces polysavons quand on les "gonfle" avec des quantités croissantes d'eau.

Le polymère "lisse" réticulé (II) semble se gonfler considérablement dans l'eau, mais il ne se disperse pas dans le milieu. Nous avons préparé une série de mélanges de ce polymère avec des teneurs variables en eau ($c = 1,00$ à $c = 0,50$) en vue de l'étude aux rayons X. Dans tout le domaine d'existence de la phase mésomorphe polymère-eau, seule existe la phase "lisse". Sur la figure 15 nous avons représenté la variation des dimensions des éléments de structure de ce polymère "lisse" en fonction du gonflement.

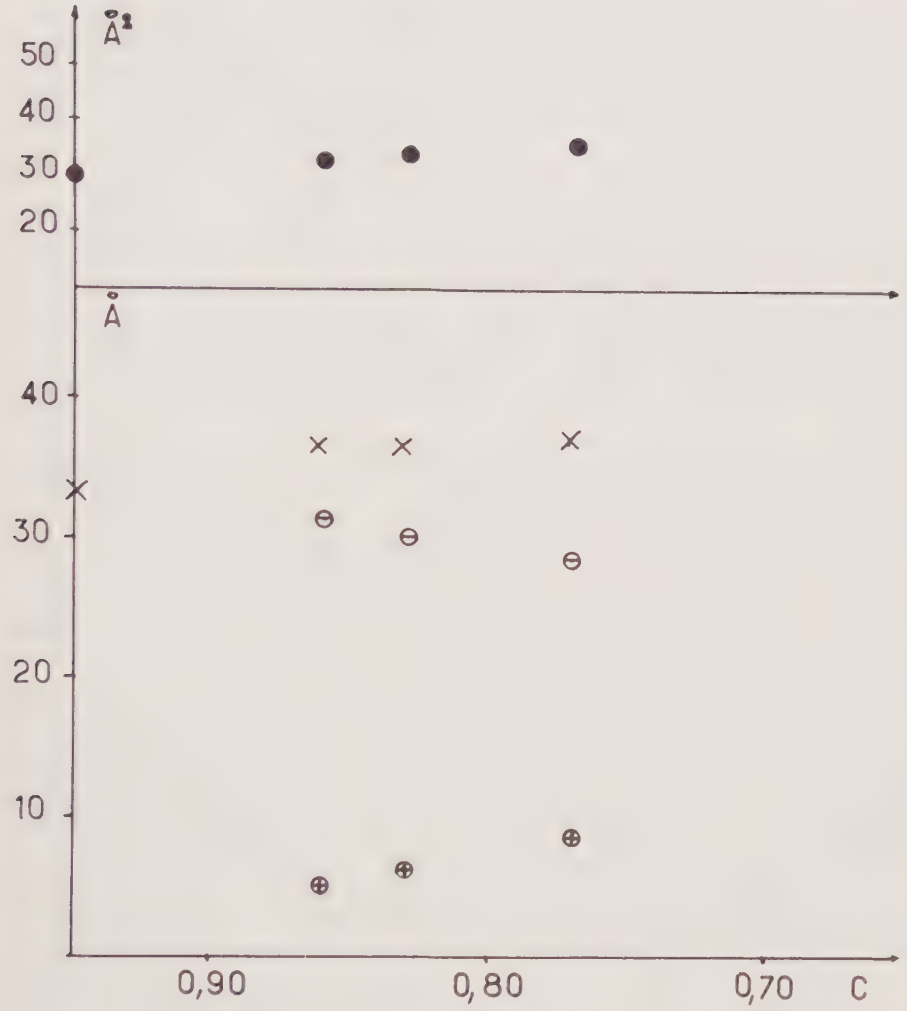



Fig. 15 - Variation des dimensions des éléments de structure, en fonction de la concentration, du système polysavon-eau à 22°C, dans le cas d'un polystyryl-11 undécanoate de sodium préparé en phase lisse (symboles cf. Fig. 13)

Nous pouvons constater que l'écartement des feuillets polymériques varie très peu et ne dépasse pas sensiblement celui observé dans le polymère brut initial. Les raies de diffraction deviennent progressivement plus fines, au fur et à mesure que la teneur en polymère du mélange diminue et ce jusqu'à une concentration voisine de c = 0,70. Au-dessous de cette concentration la finesse des raies décroît rapidement et les clichés présentent des halos diffus dont l'intensité décroît avec la concentration en polysavon. Ceci est l'indice d'une désorganisation progressive du système. La meilleure organisation peut être observée pour une teneur en polymère correspondant à celle du milieu ini-

tial, c'est-à-dire aux environs de c = 0,70. Au-delà de cette limite l'eau semble déformer les éléments de structure. Cependant le gonflement de la résine est considérable -il ressemble à celui d'une éponge- et ne peut pas s'expliquer uniquement par une augmentation excessive de l'épaisseur des couches d'eau entre feuillets successifs. Il est donc probable que l'eau se localise aussi entre les "paquets de feuillets" (microdomaines) et les écarte.

Nous avons vérifié qu'à température plus élevée, ce polymère ne présente aucune autre structure. De tels essais ont été effectué notamment à 117°C. La seule structure possible du polymère préparé dans la phase "lisse" est donc bien la structure lisse.

Nous avons représenté sur la figure 15 la variation avec c des espacements entre feuillets, de l'épaisseur du feuillet de polymère, et de la surface moyenne disponible par groupe polaire à l'interface polysavon-eau ; toutes les valeurs trouvées sont très voisines de celles relatives au système monomère-eau.

Le polymère "lisse" linéaire (I) est soluble dans l'eau et dans le méthanol. Nous l'avons dissous dans ce dernier solvant et précipité par l'éther pour en détruire la structure initiale. Nous avons alors étudié le comportement de ce polysavon en fonction de sa teneur en eau à température ordinaire. Le polymère sec présente une forte diffusion centrale en plus des raies de diffraction du système lisse. Celles-ci sont floues, et le restent quand la concentration en polymère diminue. Dans le domaine de concentration, où les clichés peuvent néanmoins être interprétés, il n'existe qu'une phase unique, à savoir la phase lisse. L'organisation reste toujours imparfaite, ce en quoi le polysavon (I) diffère du polymère réticulé (II).

Nous avons vérifié que l'organisation défectueuse n'est pas due à une évolution lente du système : des échantillons ont été laissés au repos durant un mois sans qu'aucun changement ait pu être décelé dans leur structure par diffraction des rayons X, durant toute cette période. Un chauffage prolongé de ces échantillons s'est avéré également sans influence sur leur structure.

Le polysavon linéaire (III) obtenu à partir de l'acide vinylique, ne diffère pas du polymère linéaire précédent : il présente une structure "lisse" défectueuse.

Par contre, l'examen aux rayons X du polysavon (IV) y fait apparaître l'absence quasi-totale d'organisation mésomorphe (bandes diffuses).

Il s'avère donc que la polymérisation et la réticulation du savon-monomère engagé dans la structure mésomorphe "lisse" se déroule effectivement à l'intérieur des éléments structuraux et que l'organisation peut être figée ainsi. Le polymère "organisé" obtenu de cette manière se distingue par ses propriétés d'anisotropie de son homologue préparé en milieu amorphe, ce dernier étant caractérisé par l'absence d'organisation.

Le gonflement du polysavon lisse (II) par l'eau au delà d'une concentration c = 0,70 le désorganise, mais le phénomène est réversible : il est possible de régénérer sa structure initiale par élimination de l'eau.

Les polysavons non réticulés, obtenus l'un en phase mésomorphe, l'autre en milieu amorphe, sont identiques. Leur comportement est différent de celui du savon-monomère : ils présentent la phase lisse dès la température ordinaire. D'autre part nous avons constaté l'absence totale de la phase médiane, même à chaud, alors que celle-ci existe dans le diagramme binaire monomère-eau pour des concentrations en monomères comprises entre c = 0,38 et c = 0,60.

Il existe une différence fondamentale entre le polysavon réticulé II et le polysavon linéaire I : le polymère linéaire n'adopte la structure lisse qu'en présence d'eau, alors que l'organisation mésomorphe est une caractéristique propre du polymère réticulé.

c) Essais de gonflement d'un polymère lisse réticulé par un solvant organique

Nous avons vu qu'il est possible d'introduire un solvant organique dans les systèmes mésomorphes savon-eau et de gonfler la phase paraffinique. Ceci se manifeste par une augmentation des paramètres structuraux. Quelques essais en vue d'introduire de l'éthylbenzène dans le polymère réticulé, soit à température ordinaire, soit à 90°C, ont montré qu'il ne se produit aucun gonflement appréciable. Ce comportement était prévisible. Dans une phase lisse savon-eau, les molécules de savon constituant un élément de structure peuvent être écartées sans obstacle par le solvant. Par contre cela n'est plus possible après la polymérisation du savon-monomère, car les molécules, dont les groupes polaires constituent les deux faces d'un feuillet élémentaire, se trouvent figées les unes par rapport aux autres par leurs extrémités polymérisées.

d) Masse moléculaire moyenne des polysavons linéaires préparés en phase "lisse"

Il nous a paru intéressant de connaître la masse moléculaire moyenne de polysavons préparés dans la structure mésomorphe "lisse" en absence de réticulant.

La détermination de la masse moléculaire de polyélectrolytes en solution aqueuse par diffusion de la lumière n'est pas possible directement. Ce fait est bien connu et Sinha et Medalia[43] l'ont confirmé récemment en comparant les résultats de mesures effectuées d'une part sur une solution aqueuse de polystyryl-10 undécanoate de potassium et d'autre part sur une solution du polyacide correspondant dans la butanone. Nous nous sommes appuyé sur ces résultats et avons donc travaillé sur le polymère sous forme acide, en solution dans la butanone. Le passage du polysavon au polyacide a été effectué par action d'un léger excès d'acide chlorhydrique en solution aqueuse Le polyacide précipite, il est lavé et séché. Son incrément d'indice dans la butanone est $dn/dc = 0,184$. La valeur obtenue de la masse moléculaire moyenne du polyacide est de 460.000.

La dissymétrie de l'intensité diffusée est faible pour une masse moléculaire de cette importance et il ne nous a pas été possible d'en déterminer le rayon de giration. Les auteurs cités plus haut ont d'ailleurs observé ce même comportement. Nous remarquerons que la masse de l'unité monomère est de 288, ce qui conduit à un degré de polymérisation de 1600. La butanone est par ailleurs un solvant de qualité assez moyenne, ce qui explique que le rayon de giration soit faible.

e) Copolymérisation du savon vinylique avec le styrolène en phase mésomorphe

Les savons styrylundécanoïques et le styrolène sont susceptibles de se copolymériser. Nous avons examiné le comportement du mélange ternaire quand on y provoque cette copolymérisation (dans le cas de la phase lisse). On se rappellera que la polymérisation du styrolène dans une phase ternaire savon saturé-eau-monomère conduit à la démixtion entre le polymère et la phase : on observe une diminution de l'équidistance des feuillets, et les échantillons deviennent troubles au cours de la polymérisation. Il nous a donc paru

intéressant d'étudier le comportement du système, quand existe la possibilité de copolymérisation entre le savon et le monomère inclus.

La copolymérisation a été effectuée à 116°C sur un mélange mésomorphe lisse contenant 61 % de savon vinylique, 27 % d'eau et 12 % de styrolène. Initialement, ce mélange est parfaitement homogène et il le reste tout au long de l'expérience. Comme il est difficile d'empêcher la polymérisation pendant l'exposition aux rayons X, à 116°C nous n'avons pas pu déterminer l'espacement des feuillets avant la polymérisation. Les raies de diffraction à la fin de la réaction sont très fines, aussi bien à 116°C qu'à température ordinaire. L'équidistance des feuillets dans le mélange polymérisé, ramené à température ordinaire, est d = 39,7 Å. Dans le cas du système homopolymèrisé réticulé contenant le même taux de savon vinylique et l'eau, l'équidistance à température ordinaire était de 37,2 Å. Le mélange polymérisé correspond effectivement à un système "dilaté". Il n'y a donc pas de démixtion et le polymère gonfle dans l'eau comme le polysavon homopolymère.

Ainsi la copolymérisation en phase mésomorphe entre le savon vinylique et le monomère est-elle possible, et la structure de la phase mésomorphe n'en est pas affectée.

f) Essais d'obtention d'éléments structuraux isolés

Nous avons figé le polysavon dans le but de lui imposer une structure donnée. Comme nous l'avons vu, un gonflement excessif du système permet de désorganiser réversiblement les éléments de structure qui le constituent. Mais il a été impossible de les séparer les uns des autres et de les disperser dans un solvant (eau ou méthanol). Nous avions espéré obtenir une solution de particules bidimensionnelles, maintenues en solution par les deux faces porteuses de groupes polaires. Ce sont probablement les pontages entre feuillets voisins qui empêchent leur dispersion.

Nous avons entrepris une série d'expériences de polymérisation en phase mésomorphe en présence d'un inhibiteur soluble dans la phase aqueuse, dans l'espoir d'empêcher ainsi la polymérisation de molécules de savon et de divinylbenzène dans les couches d'eau. Parmi les inhibiteurs que nous avons envisagés, le sulfite de sodium convenait le mieux à nos expériences : il résiste à la fois à la température expérimentale assez élevée et ne réagit pas avec le savon. L'efficacité de ce sel comme inhibiteur de polymérisation a été vérifiée sur l'acrylonitrile en milieu aqueux. Nous avons effectué ensuite une série d'essais de polymérisation du savon-vinylique en phase lisse et en présence de divinylbenzène. Le sulfite de sodium a été dissous dans l'eau $\left(\frac{N}{10}\ \frac{N}{4}\text{ et }N\right)$ préalablement à la préparation des mélanges savon-eau. Les polymérisations s'effectuent normalement, car il n'y a aucun effet d'inhibition à l'intérieur de la phase hydrocarbonée. Cependant le comportement des polymères obtenus ne diffère pas de celui des polysavons préparés en absence d'inhibiteur. Ici encore le polymère gonfle considérablement dans l'eau et dans le méthanol, mais il ne se disperse pas dans le milieu. L'inhibition dans la phase aqueuse ne peut donc pas empêcher le pontage entre éléments structuraux.

Ceci nous permet d'avancer l'hypothèse selon laquelle les pontages entre microdomaines voisins ne se produisent pas à travers la couche d'eau, mais seulement à la limite des éléments de structure ou un rapprochement entre les feuillets hydrocarbonés est facilité.

Etant donné l'inefficacité de cette inhibition localisée, l'obtention d'éléments de structure isolés ne paraît pas réalisable par cette voie. Ce qui

précède permet d'autre part d'expliquer le comportement du polysavon "lisse" quand on le gonfle par l'eau : jusqu'à une concentration voisine de celle à laquelle s'était déroulée la polymérisation la structure peut accepter l'eau sans subir de modification. Mais puisque les feuillets polymériques sont liés les uns aux autres par des pontages multilatéraux, l'augmentation de la teneur en eau au delà de cette valeur est génératrice de tensions qui obligent les éléments à se déformer et qui détruisent ainsi l'organisation. Inversement, quand on évacue l'excès d'eau, le système recouvre aisément sa structure lamellaire initiale.

Cas de la phase médiane

Le domaine d'existence de la phase médiane du système styryl-11 undécanoate de sodium-eau s'étend à 117°C, de c = 0,38 à c = 0,60. Nous avons effectué nos expériences de polymérisation en phase médiane à cette température sur des mélanges contenant environ 50 % de savon.

Dans le cas du sytème lisse, une polymérisation trop rapide peut attaquer son organisation ; il nous est apparu que la structure médiane est beaucoup plus fragile encore. Les raies de diffraction que présentent les échantillons polymérisés trop rapidement, deviennent extrêment floues. Pour éviter cela, nous avons opéré ici encore avec des concentrations très faibles de peroxyde de ditertiobutyle (< 0,4 % mol). Dans ces conditions la durée de polymérisation a été de plusieurs jours.

Les spectres d'absorption I.R. du polymère indiquent la disparition des bandes correspondant aux doubles liaisons vinyliques. Les bandes caractéristiques des chaînes paraffiniques cristallisées du monomère en sont également absentes.

Par étude aux rayons X on constate que les mélanges présentent avant et après la polymérisation les mêmes raies de diffraction fines, caractéristiques de la phase héxagonale. La polymérisation s'accompagne d'une légère dilatation des cylindres, phénomène déjà observé dans le cas de la phase lisse. La structure est conservée après refroidissement à température ordinaire, mais les raies de diffraction deviennent un peu moins fines. Quand le mélange est chauffé à nouveau à 117°C, elles retrouvent leur finesse initiale .

Rappelons qu'à température ordinaire le système savon vinylique-eau se trouve à l'état de coagel. Dans les mêmes conditions de température les mélanges lisses et médians polymérisés, réticulés au non, gardent la structure dans laquelle s'est effectuée la polymérisation.

Le comportement du polymère médian réticulé est assez inattendu. L'élimination de l'eau contenue dans le mélange polymérisé conduit ici à un changement de structure : le médian se transforme en lisse. Il diffère en cela du polysavon lisse qui, une fois figé, ne peut présenter que cette seule structure en feuillets.

Comme dans le cas du polymère lisse, nous avons étudié le système polysavon médian-eau en faisant croître la teneur en eau. Sur la figure 16 nous avons porté en fonction de c, la variation des dimensions des éléments de structure.

Si on part du polysavon réticulé sec et qu'on lui ajoute progressivement de l'eau, on constate que la phase lisse subsiste jusqu'à une concentration c = 0,70. A cette concentration apparaissent les raies de diffraction de la phase médiane, et ce jusqu'à c = 0,50. Si la teneur en eau augmente (c < 0,50), on observe des halos flous sur les clichés, indice de la désorga-

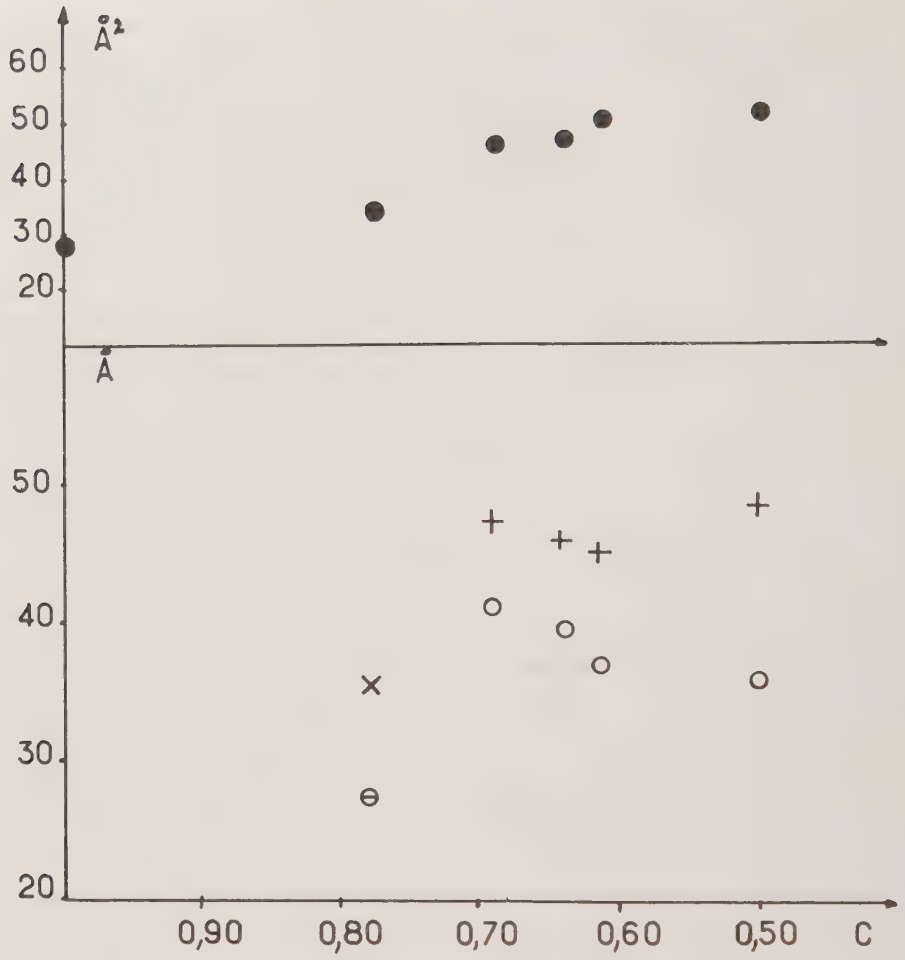



Fig. 16 - Variation des dimensions des éléments de structure, en fonction de la concentration c, du système polysavon-eau à 22°C, dans le cas d'un polystyryl-11 undécanoate de sodium préparé en phase médiane (symboles cf. Fig. 13)

nisation du système. Un gonflement excessif conduit à la disparition irréversible de la phase mésomorphe. Même un chauffage prolongé, destiné à faciliter éventuellement la mise en équilibre ne permet pas au système de se réorganiser. Nous supposons que, malgré la réticulation, les cylindres s'enchevêtrent irréversiblement les uns dans les autres durant le gonflement dans l'eau.

Nous avons cherché à augmenter le taux de pontage dans l'espoir de stabiliser la structure, quitte à diminuer ainsi le taux maximum de gonflement. Mais il s'est avéré -et le tableau (5) en témoigne- que l'augmentation de la teneur en divinylbenzène conduit à des structures figées moins bien définies. Aussi avons-nous dû abandonner cette voie.

Tableau (5)

| mol D.V.B. par mol savon vinylique | structure avant polymérisation | structure après polymérisation |
|---|---|---|
| 1/100 | médian fin | médian fin |
| 1/75 | médian fin | médian fin |
| 1/50 | médian fin | médian fin |
| 1/25 | médian fin | médian flou |
| 1/12 | médian fin | médian flou |
| 1/1 | système mal défini : 1 seule raie | médian très flou très flou |

Nous avons déterminé la masse moléculaire moyenne d'un polysavon non réticulé, obtenu en phase médiane dans les mêmes conditions expérimentales que son homologue réticulé. La mesure, effectuée par diffusion de la lumière sur le polyacide correspondant, en solution dans la butanone, nous a conduit à une valeur de 700 000. Nous avons observé une faible dissymétrie et nous avons pu déterminer la valeur du rayon de giration $\sqrt{\rho^2}$ = 438 Å ; le deuxième coefficient du viriel est voisin de zéro.

L'étude de la polymérisation du savon-monomère sodique, en phase médiane nous a donc permis de montrer, que la polymérisation du savon engagé dans cette structure est possible sans que l'organisation en soit modifiée. Toutefois, la fragilité de la phase "médiane" se manifeste aussi bien au cours des expériences de polymérisation que pendant les essais de gonflement de nos "polymères organisés" par l'eau.

Ici encore la réticulation se produit non seulement à l'intérieur des éléments de structure, mais encore entre éléments voisins. Il s'est avéré impossible de limiter le pontage entre cylindres par addition d'un inhibiteur de polymérisation dans la phase aqueuse.

2) Styryl-11 undécanoate de potassium

Les polymérisations, à 70°C, de mélanges de concentrations c = 0,40 et c = 0,60 ont été initiées par voie thermique en présence d'azoisobutyronitrile, ou par irradiation U.V. ou encore par un faisceau de rayons X. Quel que soit le mode d'initiation, les raies de diffraction fines du milieu initial font place peu à peu à des raies assez floues. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les polymérisations thermiques. La phase reste inchangée quand le mélange est ramené à température ordinaire.

Après séchage le polysavon de potassium présente une structure lamellaire. Mais l'étude de son gonflement par l'eau ne nous a pas conduit à des conclusions précises car la qualité des clichés de diffraction était insuffisante.

La nature du cation semble donc avoir une influence sur la stabilité du système mésomorphe : bien que les conditions expérimentales dans lesquelles nous avons opéré dans le cas présent aient été plus douces que pour le savon de sodium, la phase mésomorphe s'est montrée plus sensible à l'action de la polymérisation. Le fait que le monomère ne présente que la seule structure médiane ne favorise donc nullement l'obtention d'un polymère organisé stable.

3) Styryl-10 undécanoate de potassium

Polymérisation en phase lisse

Les polymérisations dans le système lisse ont été effectuées à des concentrations en savon comprises entre c = 0,70 et c = 0,80 en présence de 0,7 % mol. d'initiateur. Les échantillons ont été exposés pendant quatre jours à l'irradiation U.V. à 24°C.

La finesse des raies de diffraction n'est pas affectée par la réaction de polymérisation et la structure lisse est maintenue. La polymérisation s'accompagne, comme précédemment d'une dilatation des feuillets hydrocarbonés.

Les polysavons lamellaires obtenus sont quasi-identiques aux polysavons "lisses" obtenus à haute température à partir du styryl-11 undécanoate de sodium. Ainsi, une fois la structure figée par la réticulation, la partie paraffinique n'intervient plus dans la formation des phases, les molécules de savon ayant perdu leur individualité. Nous n'avons donc pas repris l'étude systématique du polymère aux rayons X, en fonction de son "gonflement" par l'eau. L'examen au microscope polarisant confirme cependant que la biréfringence du polysavon figé décroît, quand la teneur en eau augmente, ce qui indique la désorganisation progressive des éléments de structure. Comme précédemment ce phénomène est réversible.

Polymérisation en phase médiane

Nous avons déjà eu l'occasion de constater la fragilité de la structure médiane. En particulier, la vitesse de polymérisation exerce, nous l'avons vu, une forte influence sur la stabilité de cette organisation.

Dans le cas du styryl-10 undécanoate de potassium on peut faire varier à volonté le mode et la vitesse de polymérisation, ce qui constitue pour cette étude un avantage indéniable. Nous avons effectué une série d'essais de polymérisation, soit par voie thermique à 70°C, soit à température ordinaire par irradiation U.V. ou par irradiation R.X., les concentrations en savon étant les suivantes : c = 0,35, c = 0,40 et c = 0,45.

La polymérisation thermique a été amorcée par l'azoisobutyronitrile (0,7 % mol). Nous avons introduit l'initiateur en dispersant d'abord le savon pur dans une solution benzènique du catalyseur et en éliminant ensuite le benzène par évaporation sous vide. La polymérisation était totale en 3 jours.

Les échantillons polymérisés -réticulés ou non par du divinylbenzène- ne présentaient plus que des bandes floues et très faibles à la place des raies fines des systèmes initiaux. La polymérisation thermique conduit donc à la destruction de l'organisation.

Les polymérisations amorcées par irradiation U.V. prolongée, en présence de photosensibilisateur, ont été effectuées à 15°C. Mais ici encore les échantillons voient leur organisation se détériorer.

Il en est encore de même dans le cas des polymérisations déclanchées par un faisceau de rayons X : au fur et à mesure que se déroule la réaction le système de raies de diffraction devient de plus en plus faible et flou.

Quels que soient le mode d'amorçage et la température à laquelle on opère, la polymérisation du styryl-10 undécanoate de sodium en phase médiane conduit à la destruction du milieu organisé.

C. *Polymérisation en phase mésomorphe anhydre.*

L'étude de la polymérisation de savons vinyliques en phase mésomorphe ne saurait être complète si on n'y donnait pas quelques exemples de polymérisations en milieu anhydre illustrant la rigidification de deux autres types

de structure : les structures "à rubans" et "à cylindres" que l'on observe dans les savons purs.

Nous avons examiné les trois savons suivants : le styryl - 11 undécanoate de sodium ; le styryl-10 undécanoate de potassium et le styryl-10 undécanoate de calcium.

1) Le styryl-11 undécanoate de sodium présente, à haute température (> 160°C) une structure "à rubans". La polymérisation a été effectuée par voie thermique en absence de promoteur, à des températures de 170°C, 190°C, 215°C et 240°C. L'organisation du mélange initial est pratiquement conservée : les groupes polaires restent localisés sur les rubans initiaux, les chaînes remplissent l'espace compris entre eux. Cependant, les rubans ne sont plus disposés aux noeuds du réseau bidimensionnel rectangulaire primitif, mais suivant le réseau pseudo-hexagonal de paramètre le plus proche : la distance entre deux rubans voisins est de 37 Å. La structure de la phase mésomorphe se trouve ainsi figée par suite de la polymérisation et de la réticulation. Elle reste inchangée à température ordinaire.

2) Le styryl-10 undécanoate de potassium présente également une structure à rubans, mais dès la température ordinaire. Sa polymérisation, par irradiation U.V. permet de figer la structure, comme dans le cas précédent. L'organisation est toutefois légèrement affectée par la réaction. En dehors des conditions de polymérisation, ce cas ne diffère pas de celui de l'isomère linéaire.

Nous avons pensé étudier le gonflement par l'eau d'un tel polysavon "à rubans" mais l'introduction de faibles quantités d'eau, conduit à la désorganisation irréversible de la structure.

3) Dans le cas du styryl-10 undécanoate de calcium, la présence d'un hydrocarbure dans la partie paraffinique, facilite l'organisation de la phase "à cylindres" caractéristique de ce savon. L'introduction de quantités croissantes de divinylbenzène entraîne une variation du paramètre d, qui passe de 29,8 Å pour le savon pur, à 34 Å pour le mélange contenant 20 % de divinylbenzène. Au delà de cette concentration les raies de diffraction deviennent floues. La copolymérisation du système par irradiation U.V. laisse intacte l'organisation et n'entraîne aucune variation sensible du paramètre. Elle conduit donc à la rigidifcation de la structure "à cylindres".

Nous résumerons les principaux résultats de notre étude sur la polymérisation de savons vinyliques en phase mésomorphe :

Les savons styryl-10 et styryl-11 undécanoïque peuvent être engagés soit dans les structures binaires savon-eau de type lisse et médian, soit encore dans des phases anhydres de structures "à rubans" ou "à cylindres".

Leur polymérisation dans le système lisse n'affecte pas la phase et la réticulation permet de figer l'organisation mésomorphe initiale. La phase médiane, de structure beaucoup plus vulnérable que la précédente, ne resiste au phénomène de polymérisation que dans le cas des savons linéaires étudiés. Nous avons également pu rigidifier par polymérisation des structures caractéristiques des savons purs, à savoir celles "à cylindres" et "à rubans".

Il a été possible, enfin, de provoquer la copolymérisation des savons vinyliques avec du styrolène ou du divinylbenzène inclus dans la phase hydrocarbonée. Ici encore l'organisation mésomorphe du mélange initial reste intacte.

Toutes les propriétés cristallographiques et optiques des systèmes initiaux sont conservées dans les milieux polymérisés.

# CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le but du présent travail était -nous l'avons indiqué dans l'introduction- l'étude de la polymérisation d'un monomère dans les phases liquides cristallines des savons. Nous avions envisagé d'utiliser la polymérisation pour tenter de figer ces structures caractérisées par des organisations particulières des molécules dans des domaines définis de l'espace.

Ce but nous a entraîné fort loin : nous avons été amenés à préparer des savons de structure chimique particulière, à effectuer l'étude structurale de leurs phases mésomorphes et à en déterminer les domaines d'existence. Nous avons dû examiner également le comportement des structures mésomorphes des savons, quand on y introduit un monomère. Certaines résistent, admettent une proportion déterminée de monomère et voient leurs paramètres augmenter ; d'autres se désorganisent au contact du monomère, et parfois ce sont des changements de phase que l'on observe. Toutes ces recherches, préalables à l'étude de la polymérisation en milieu mésomorphe, étaient indispensables, car pour examiner une structure "figée" il nous fallait connaître d'abord les paramètres et le domaine d'existence de la phase non polymérisée.

Nous ne prétendons pas que notre étude de la polymérisation de monomères engagés dans ces milieux soit complète, mais ce travail englobe néanmoins plusieurs types de systèmes mésomorphes ternaires et binaires, ainsi que le cas particulier où le savon et le monomère ne constituent qu'une seule et même molécule. Les résultats que nous avons obtenus sont essentiellement différents selon les systèmes envisagés.

1) La polymérisation en phase ternaire savon-eau-monomère entraîne toujours l'expulsion du polymère formé, hors de la structure. La nature de l'amphiphile et du monomère, le mode d'amorçage, les conditions de température et de concentration, ainsi que l'affinité du polymère pour le milieu paraffinique, sont sans influence sur ce résultat fondamental.

Aucune propriété particulière n'est conférée aux polymères par l'organisation liquide cristalline du milieu initial. Les particules polymériques réticulées ne présentent aucune morphologie caractéristique. Les polymères obtenus rappellent par certaines de leurs propriétés ceux préparés en émulsion.

2) Dans quelques systèmes binaires monomère-savon, il nous a été possible de "figer" la structure mésomorphe par polymérisation du monomère inclus. Cette réaction se déroule donc effectivement dans le milieu ordonné. Ce dernier garde les propriétés d'anisotropie et d'organisation du mélange initial. Mais nous ne pouvons pas savoir si le polymère garde le "souvenir"

du milieu mésomorphe dans lequel il s'est formé, ce qui se traduirait par une biréfringence de forme, ou si l'extraction du savon conduit à l'effondrement de la structure, auquel cas une biréfringence de tension peut se manifester.

3) Seule la polymérisation de savons vinyliques, en phase liquide cristalline, conduit à d'authentiques polymères "organisés". Le savon joue ici à la fois le rôle d'amphiphile, générateur de la phase mésomorphe, et celui du monomère destiné à en figer la structure. Toutes les propriétés cristallographiques et optiques sont conservées dans le milieu polymérisé. Dans la plupart des cas la polymérisation du savon vinylique et même sa copolymérisation avec le styrolène et le divinylbenzène, laissent intact le système mésomorphe initial.

Ces résultats suggèrent quelques remarques relatives aux paramètres qui conditionnent le comportement des phases mésomorphes au cours du phénomène de polymérisation.

Dans toute l'étude structurale relative aux colloïdes d'association, il est indispensable que les systèmes se trouvent à l'équilibre thermodynamique. Cette condition doit donc être respectée par le système initial non polymérisé ; il serait évidemment souhaitable qu'elle le soit également par le système final formé de polymère. Toutefois ce cas idéal est rarement rencontré dans la pratique : en général, lorsqu'on a séparé le polymère du savon, il est difficile de reconstituer par mélange un système mésomorphe.

Il est nécessaire, dans ces conditions, que la polymérisation ait lieu au sein des édifices liquides-cristallins, et que les molécules de monomère ne quittent pas la phase mésomorphe pour se polymériser en une phase séparée. Par ailleurs, même lorsque la polymérisation se produit au sein de la phase mésomorphe, il est indispensable que la vitesse de diffusion des différents éléments (eau, savon, polymère), soit lente vis à vis de la vitesse de polymérisation, afin qu'une configuration métastable puisse être figée.

Dans la polymérisation en phase ternaire (savon-eau-monomère) les conditions précédentes ne sont jamais réalisées. L'incompatibilité entre la structure mésomorphe et le polymère peut être observée même quand ce dernier est soluble en phase hydrocarbonée. Il s'agit par conséquent, d'un phénomène très général et il est exclu, dans ces conditions, que la structure mésomorphe initiale puisse exercer une quelconque influence sur la morphologie du polymère.

En phase binaire savon-monomère, il convient de distinguer deux cas selon qu'il s'agit d'une phase à cylindres ou d'une phase à rubans. L'organisation des systèmes du premier type ne peut pas être conservée, alors que celle du deuxième type peut rester inchangée, même si le polymère est incompatible avec la phase paraffinique. Pourtant il se peut qu'il ne s'agisse pas ici d'un équilibre thermodynamique vrai. La configuration, figée par la polymérisation, correspondrait alors plutôt à un état métastable, dans lequel la vitesse de diffusion du polymère resterait négligeable, vis à vis de la vitesse de polymérisation. L'impossibilité de régénérer la structure mésomorphe, après que le savon en ait été extrait, nous paraît un argument en faveur du caractère métastable des organisations savon-polymère de ce type.

Dans une structure à rubans le monomère se localise apparamment surtout dans l'espace situé dans le prolongement des rubans polaires. Lors du gonflement cela se traduit par l'augmentation régulière de l'un des paramètres de la structure alors que l'autre n'est pratiquement pas affecté par l'intro-

duction du monomère. Il est possible que ce soit cette localisation, préservée dans le système polymérisé, qui permette de maintenir l'organisation, bien que métastable.

En revanche, dans le cas de la polymérisation de savons vinyliques, en phase mésomorphe, l'équilibre thermodynamique paraît être conservé intégralement pendant et après la réaction. Il est donc possible, ici, de figer les structures liquides-cristallines sans qu'elles subissent de modifications sensibles. L'obtention de polymères "organisés" du type lisse, médian, à rubans ou à cylindres est ainsi rendu possible.

Toutefois, des réserves sont à formuler en ce qui concerne la phase médiane. La polymérisation ne laisse cette organisation mésomorphe intacte que dans le cas du savon linéaire et dans des conditions expérimentales particulières. Il paraît probable qu'ici encore l'équilibre du système ne soit pas conservé au cours de la réaction et que le polysavon médian soit figé en état métastable. Le comportement des polysavons réticulé et linéaire préparés en phase médiane semble appuyer cette hypothèse car :

- le gonflement du polymère réticulé conduit à la désorganisation irréversible de la structure médiane.

- les polysavons linéaires étudiés ne retrouvent jamais la structure médiane, quelles que soient les conditions de concentration et de température.

La nature même des polysavons considérés semble donc incompatible avec ce type d'organisation.

Parmi les paramètres qui régissent le phénomène de polymérisation en phase mésomorphe, la vitesse de diffusion des constituants semble jouer un rôle déterminant. Ceci se trouve confirmé par ailleurs dans les travaux de Finaz et Skoulios[22] mentionnés au début de ce mémoire : un polymère séquencé AB de type polystyrolène-oxyde d'éthylène, additionné d'un solvant préférentiel qui peut être un monomère d'une des séquences, présente une organisation cristalline mésomorphe. La polymérisation du monomère (méthacrylate de méthyle ou acide acrylique) conduit à un mélange mésomorphe homogène des deux polymères, alors qu'on aurait pu s'attendre à leur démixtion. La taille des molécules du support et leur enchevêtrement confèrent une grande stabilité à l'édifice mésomorphe car la diffusion des molécules de polymère formé y est ainsi rendue difficile. La vitesse de diffusion des constituants est, semble-t-il, négligeable par rapport à la vitesse de la polymérisation.

Ainsi ces recherches nous ont-elles conduit à préciser les conditions d'obtention de polysavons mésomorphes dans lesquels ni l'organisation du milieu, ni les propriétés qui en découlent, ne sont affectées par la réaction de polymérisation qui se déroule en son sein.

Ces travaux ne sont pas pour autant achevés. On peut envisager, par exemple, la préparation de savons vinyliques dont la partie polaire serait constituée par un groupe sulfoné ou un groupe ammonium quaternaire. Dans l'un et dans l'autre cas on aboutirait, par une réticulation poussée, à des résines échangeuses d'ions "organisées". Par suite de la facilité d'accès du milieu aqueux aux groupes polaires localisés aux interfaces de la structure, on est en droit d'espérer que les propriétés échangeuses de tels polymères soient intéressantes.

On peut, d'autre part, orienter les recherches vers l'étude des membranes sélectives, en mettant à profit les différences de comportement existant entre les savons-monomères de métaux différents (K et Na). On peut espérer, par exemple, qu'en rigidifiant suffisamment une structure donnée d'un savon de sodium, la résine obtenue garderait une sélectivité vis à vis des ions $Na^+$ en repoussant les ions $K^+$.

On peut envisager, enfin, la synthèse de savons vinyliques portant en bout de chaîne un groupement polymérisable bifonctionnel. Avec un tel monomère on provoquerait une forte réticulation à l'intérieur des éléments de structure, mais il est possible que le pontage entre éléments voisins soit rendu plus difficile. Peut-être pourra-t-on obtenir par cette voie des particules polymériques isolées de formes particulières. Ce problème, soulevé au cours de ce travail n'a pas pu trouver de solution jusqu'ici, bien que son intérêt soit évident.

Il apparaît donc que les recherches que nous avons pu effectuer dans le cadre de ce travail soit susceptibles de trouver des domaines d'application. Elles apportent également des compléments à l'étude des organisations mésomorphes des savons, qui a déjà fait l'objet au C.R.M. de nombreux travaux. Mais elles ont surtout permis d'envisager concrètement la préparation de polymères organisés à partir des structures mésomorphes d'amphiphiles.

# BIBLIOGRAPHIE


(1) Ch. SADRON, - Conférence au Symposium de l'IUPAC, Montréal (1961) Pure and Applied Chemistry, 4, 347, (1962).

(2) V. LUZZATI, H. MUSTACCHI et A. SKOULIOS, - Nature, 180, 600 (1957)

(3) V. LUZZATI, H. MUSTACCHI et A. SKOULIOS, - Discussions Faraday . Soc. 25, 43 (1958)

(4) V. LUZZATI, H. MUSTACCHI A. SKOULIOS, Fr. HUSSON, - Acta Cryst. 13, 660 (1960)

(5) Fr. HUSSON, H. MUSTACCHI, V. LUZZATI, - Acta Cryst. 13, 668 (1960)

(6) P. SPEGT, A. SKOULIOS, V. LUZZATI, - Acta Cryst. 14, 866 (1961)

(7) A. SKOULIOS, - Acta Cryst. 14, 866 (1961).

(8) A. SKOULIOS, V. LUZZATI, - Nature, 183, 1310 (1959)

(9) A. SKOULIOS, V. LUZZATI, - Acta Cryst. 14, 278 (1961)

(10) B. GALLOT, A. SKOULIOS, - C.R. 252, 142 (1961)

(11) P. SPEGT, A. SKOULIOS, - C.R. 251, 2199 (1960)

(12) P. SPEGT, A. SKOULIOS, - C.R. 254, 4316 (1962)

(13) M. LETORT et DUVAL, - C.R. 216, 58, 608 (1943)

M. LETORT et J. PETRY, - J. Chimie Phys. 48, 594 (1951)

M. LETORT et P. MATHIS, - C.R. 249, 274, (1959)

(14) T.A. FADNER, H. MORAWETZ, - J. of Pol. sci. 37, 549, (1959)

45, 475, (1960)

(15) V.A. KARGIN, V.A. KABONOV et P.V. ZUBOW et coll. Vyso Komol. Soedin, 1, 265, (1959)
2, 303, (1960)
3, 426, (1961)

(16) S. OKAMURA, K. HAYASHI, M. NISHII et Y. NAKAMURA, - Isotopes and radiation (Japon), 4, 69, 1961

(17) A. CHAPIRO, S. PENCZEK, - J. Chimie Phys. 59, 696, (1962)

(18) J. F. BROWN, D.M. WHITE, - J.A.C.S. 82, 5671 (1960)
D.M. WHITE, - J.A.C.S. 82, 5678 (1960)

(19) H. CLASEN, - Zeitschrift für Electrochemie, 60 982, (1956)

(20) A. BLUMSTEIN, J. HERZ, V. SINN, Ch. SADRON, - C. R. 246, 1856 (1958)
A. BLUMSTEIN, - Bull. Soc. Ch. France, 899, 906, 1961

(21) G. GEE, E.K. RIDEAL - Trans. Far. Society. 31, 996, (1938)
G. GEE, G.B. DAVIES, H.W. MELVILLE, - Trans. Far. Society 35, 1298 (1939)

(22) G. FINAZ, A. SKOULIOS, Ch. SADRON, - C.R. 253, 265 (1961)

(23) G. FRIEDEL, - Ann. de Phys. 18, 273 (1922)

(24) G. FRIEDEL, - Z. Krist. 79, (1931)

(25) J.W. Mc BAIN, W.W. LEE, - Oil and Soap 20, 17 (1943)

(26) M.S. VOLD, M. MACOMBER, R.D. VOLD, - J.A.C.S., 63, 168 (1941)

(27) P. SPEGT, A. SKOULIOS, - Communication personnelle

(28) H. MUSTACCHI, - Thèse Strasbourg 1958

(29) A. SKOULIOS, - Thèse Strasbourg, 1959

(30) Fr. HUSSON, - Thèse de 3e Cycle, Strasbourg, 1959

(31) F.B. ROSEVEAR, - J.A.C.S. 31, 628 (1954)

(32) FOURNEAU ET BARRANGER, - Bull. Soc. Ch. Fr. 49, 1160

(33) R.D. VOLD et G.S. HATTIANGDI, - Ind. Eng. Chem. 41, 2311 (1949)

(34) H. FREEDMAN, J.P. MASON, A.I. MEDALIA, - J. Org. Chem. 23, 76 (1958)

(35) A.L. WILDS, - Org. React. II, 203, (1944)

(36) C.G. OVERBERGER, J.M. SAUNDERS - Org. Synth. 28, 31, (1948)

(37) Fr. W. GRAY, J.Fr. GERECHT, I.S. KREMS, - J. Org. Chem. 20, 511 (1955)

(38) V.N. IPATIEFF, H. PINES, L. SCHMERLING, - J. Org. Chem. 5, 253 (1940)

(39) HARKINS, - J. Chem. Phys. 13, 381 (1945)

(40) ZOBOLOTZKAIA, SOBOLEVA, MAKLETZOVA, MEDVEDEV, - Comptes Rendus Ac. Sc; URSS, 94, 81 (1954)

(41) C. MUSSA, - J. Pol. Sc 26, 67 (1957)
J. Pol. Sc. 28, 587 (1958)

(42) P. SPEGT, - Communication personnelle

(43) S. SINHA, A.I. MEDALIA, - J.A.C.S. 79, 281 (1957)

(44) F. HUSSON, J. HERZ et V. LUZZATI - C.R. 252, 3290, (1961).

(45) J. HERZ, F. HUSSON et V. LUZZATI - C.R. 252, 3462, (1961).

# TABLE DES MATIÈRES


| | Pages |
|---|---|
| INTRODUCTION | 7 |
| CHAPITRE I - Techniques et produits utilisés | 16 |
| A. Diffraction des rayons X | 16 |
| B. Microscope polarisant | 17 |
| C. Calcul des dimensions des éléments de structure | 18 |
| D. Origine et préparation des produits utilisés | 20 |
| Monomères | 20 |
| Savons | 20 |
| 1) Salifications | 21 |
| 2) Préparation de l'acide p.éthyl-phényl-undécanoïque | 21 |
| 3) Préparation de l'acide phénylstéarique | 22 |
| 4) Préparation des acides styryl-10 et styryl-11 undécanoïques | 22 |
| CHAPITRE II - Etude de la polymérisation dans les systèmes mésomorphes savon-eau-monomère | 27 |
| I. Partie expérimentale | 28 |
| II. Résultats expérimentaux | 29 |
| a) Mélanges ternaires savons de Na($C_{12}$ à $C_{18}$)-eau-monomère. | 29 |
| b) Etude aux rayons X de l'évolution des systèmes mésomorphes savon-eau-monomère au cours de la polymérisation | 31 |
| 1) Polymérisation du styrolène | 31 |
| 2) Polymérisation de l'isoprène et du diméthylbutadiène | 32 |
| Discussion | 33 |
| CHAPITRE III - Etude de la polymérisation en phases mésomorphes binaires savon-monomère | 36 |
| I. Partie expérimentale | 36 |
| 1) Polymérisation à température élevée | 36 |
| 2) Conditions d'existence des phases mésomorphes à température ordinaire dans les savons anhydres | 37 |
| 3) Polymérisation à température ordinaire en phase mésomorphe anhydre | 38 |

II. Résultats expérimentaux ..... 39

1) Structure des savons purs ..... 39
2) Structure des mélanges savon-hydrocarbure et savon-monomère ..... 39

a) Cas des savons phénylstéariques ..... 39
b) Cas des savons p.éthylphényl-undécanoïques ..... 40

3) Etude de la polymérisation ..... 43

a) Polymérisation dans la phase à cylindres ..... 43
b) Polymérisation dans la phase à rubans ..... 44

4) Etude des polystyrolènes obtenus ..... 44

CHAPITRE IV - Polymérisation de savons vinyliques en phases mésomorphes ..... 48

I. Partie expérimentale ..... 48

1) Essais de polymérisation en phase mésomorphe des undécylénates de sodium et de potassium ..... 48
2) Polymérisation des savons styryl-10 et styryl-11 undécanoïques en phase mésomorphe ..... 49

II. Résultats expérimentaux ..... 49

A. Etude des phases liquides-cristallines des savons styryl-10 et styryl-11 undécanoïques ..... 49

1) Styryl-11 undécanoate de sodium ..... 49
2) Styryl-11 undécanoate de potassium ..... 50
3) Styryl-10 undécanoate de potassium ..... 50
4) Styryl-10 undécanoate de calcium ..... 53

B. Polymérisation des savons styryl-10 et styryl-11 undécanoïques ..... 53

1) Styryl-11 undécanoate de sodium ..... 53
Cas de la phase lisse ..... 53

a) Polymérisation..... 53

b) Comportement en présence d'eau des polymères réticulés et linéaires préparés en phase lisse et en milieu amorphe ..... 54
c) Essais de gonflement d'un polymère lisse réticulé par un solvant organique ..... 57
d) Masse moléculaire moyenne des polysavons linéaires préparés en phase lisse ..... 57
e) Copolymérisation du savon vinylique avec le styrolène en phase mésomorphe ..... 57
f) Essais d'obtention d'éléments structuraux isolés ..... 58
Cas de la phase médiane ..... 59

2) Styryl-11 undécanoate de potassium ..... 61
3) Styryl-10 undécanoate de potassium ..... 62

C. Polymérisation en phase mésomorphe anhydre ..... 62

CONCLUSION GENERALE ..... 64

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"COMPARAISON ENTRE LA FORMATION DES COMPOSES D'INSERTION ET L'EPITAXIE".

Vu
Strasbourg, le 13 Juin 1963
LE DOYEN,
Georges MILLOT.

Strasbourg, le 13 Juin 1963
LE PRESIDENT DE THESE
H. BENOIT.

Vu et Permis d'imprimer
Strasbourg, le 14 Juin 1963
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

J.F. ANGELLOZ.

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 263 – 1964